ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 21

MIT 131 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

K. H

Carl

Ichiro

Carl
Carl

W. Jo
K. H

Georg

H. H.

Wern

E. Zi

Aus

W. J

Druck

Erwin

Erwin

J. H.

J. H.

K. F.

N. Fu

K. W.

Inhalt von Band 21.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im April 1933.

Heft 3.

Ausgegeben im April 1933.

Heft 4.

Ausgegeben im Mai 1933.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Juni 1933.

Zur Kenntnis der Modifikationen des α-Dextrins von F. SCHARDINGER.

Von

K. Hess, C. Trogus und M. Ulmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 12. 32.)

Das von SCHARDINGER aus Kartoffelstärke erhaltene kristallisierte α-Dextrin kommt in mindestens zehn verschiedenen, röntgenographisch nachweisbaren Modifikationen vor, deren Umwandlungsverhältnisse besprochen werden.

I. Einleitung.

In einer vorangehenden Abhandlung[1]) ist festgestellt worden, dass das von SCHARDINGER durch Einwirkung des *Bacillus macerans* auf Kartoffelstärke entstehende kristallisierte α-Dextrin (auch α-Amylose genannt) in einer grösseren Anzahl von Modifikationen auftreten kann, die beliebig ineinander überführbar sind. Der Übergang einer Modifikation in die andere erfolgt in den bisher bekannten Fällen über Kristallhydrate bzw. Kristallalkoholate, wobei das Auftreten der Modifikationen auch davon abhängt, ob diese Überführung in heterogener oder in homogener Reaktion durchgeführt wird.

Die Erscheinung erinnert lebhaft an analoge Vorgänge bei Cellulose und Stärke z. B. an die Umwandlung der natürlichen Modifikation der Cellulose in Hydratcellulose unter Vermittlung der Alkalicellulose (Mercerisierung) oder an den Übergang natürlicher Stärke in verkleisterte Stärke durch Vermittlung eines Stärkehydrats[2]).

Da in dem α-Dextrin nach sehr zuverlässigen osmometrischen Präzisionsmessungen[3]) sicher keine hochmolekulare, kompliziert gebaute Substanz vorliegt, stellt diese Substanz ein willkommenes einfaches Modell dar, an dem diese für das Verständnis von Cellulose und Stärke wichtigen Umwandlungen aufgeklärt werden können.

---

[1]) M. ULMANN, C. TROGUS und K. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 682. 1932.
[2]) Dieses ist allerdings noch nicht sicher gefasst; vgl. dazu auch J. R. KATZ, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 86. 1930.
[3]) M. ULMANN, Bioch. Z. **251**, 458. 1932.

Da einzelne bereits früher aufgefundene Modifikationen des α-Dextrins nicht in das aufgestellte Umwandlungsschema eingeordnet werden konnten, wird im folgenden über einige Ergänzungen berichtet, die diese Lücke ausfüllen.

II. Über die Erweiterung des Umwandlungsschemas.

Im Mittelpunkt des früher gegebenen Schemas stand ein Hydrat des α-Dextrins, das auf 1 C_6, 1 H_2O enthält (Modifikation 3) und das durch heterogenen Umsatz aus der wasserfreien Modifikation 2 und der wasserfreien Modifikation 4 in Wasserdampfatmosphäre gebildet wird. Da aus konzentrierter wässeriger Lösung des α-Dextrins beim Eindunsten bei Raumtemperatur ein in derben Rhomboedern kristallisierendes Hydrat von der gleichen Zusammensetzung anfällt, wurde



Fig. 1[1]). Modifikation 7 (derbe Rhomboeder, enthaltend 1 H_2O je C_6).

früher angenommen, dass dieses Hydrat mit dem Hydrat Modifikation 3 identisch ist. Eine röntgenographische Kontrolle dieser Annahme unterblieb damals, weil die grossen Kristalle leicht verwittern und sich nur schwer so vollständig pulvern lassen, dass Laue-punktfreie Debye-Scherrer-Diagramme erhalten werden.

Debye-Scherrer-Aufnahmen bei gedrehtem Präparat (Drehachse senkrecht oder parallel zum Röntgenstrahl; vgl. Fig. 1 und Tabelle 1) ergaben neuerdings, dass die obige Annahme nicht zutrifft und dass in den derben Kristallen eine neue wasserhaltige Form vorliegt, die wir als Modifikation 7 bezeichnen. Diese Feststellung ermöglicht die Einordnung von weiteren Formen in das Schema, deren Zusammenhang früher unklar blieb.

[1]) Plattenabstand bei Fig. 1, 2 und 4 49·5 ± 0·5 mm.

Tabelle 1. Debye-Scherrer-Interferenzen der Modifikation 7.

Nr. des Ringes	Intensität	d in Å	Nr. des Ringes	Intensität	d in Å
1	st.	10·89	11	s.sch.	3·09
2	st.	8·21	12	s.s.sch.	2·92
3	s.st.	6·57	13	st.	2·73
4	sch.	5·76	14	s.sch.	2·60
5	sch.	5·23	15	sch.	2·47
6	s.st.	4·57	16	s.s.sch.	2·34
7	st.	4·19	17	s.sch.	2·25
8	sch.	3·91	18	s.s.sch.	2·12
9	st.	3·55	19	s.s.sch.	2·05
10	sch.	3·31			

Modifikation 7 geht in fein gepulvertem Zustand beim Lagern an der Luft innerhalb von 2 bis 4 Stunden in eine weitere Form (Modifikation 8) über (Fig. 2 und Tabelle 2), die sich beim Trocknen über P_2O_5 bei 78° und 16 mm röntgenographisch nicht mehr ändert und sich als wasserfrei erweist, so dass in der Modifikation 8 neben den Modifikationen 2, 4 und 6 eine vierte lösungsmittelfreie Form des α-Dextrins vorliegt.

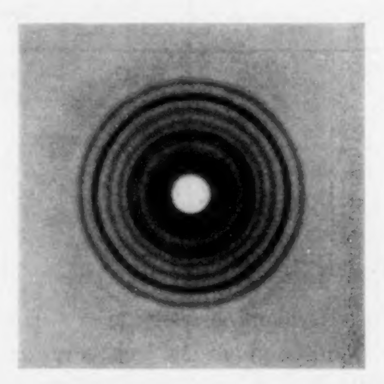


Fig. 2. Modifikation 8 (aus 7 durch Entwässern).

Tabelle 2. Debye-Scherrer-Interferenzen der Modifikation 8.

Nr. des Ringes	Intensität	d in Å	Nr. des Ringes	Intensität	d in Å
1	s.st.	1·25	7	st.	4·52
2	sch.	9·29	8	m.st.	3·96
3	sch.	7·62	9	s.sch.	3·61
4	st.	6·87	10	s.s.sch.	2·97
5	sch.	5·95	11	s.s.sch.	2·61
6	m.	5·14			

Einfluss der Temperatur. Werden wässerige Lösungen beliebiger Konzentration, beliebigen Alters und von einem p_H, das zwischen 4 und 8 schwanken kann, bei etwa 80° auf dem Wasserbad eingedunstet, so zeigen die so erhaltenen kristallinen Abscheidungen alle das Röntgenbild der Fig. 3 (vgl. auch Tabelle 3), das mit keinem der bisher bekannten Formen übereinstimmt. Wir bezeichnen diese ebenfalls wasserfreie Form des α-Dextrins als Modifikation 9.

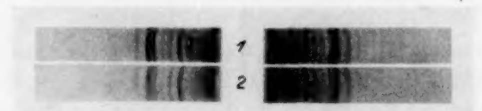


Fig. 3. Modifikation 9 (aus 7 bzw. 8 durch Abscheiden aus wässeriger Lösung bei etwa 80°). Nr. 1. p_H der Lösung = 4. Nr. 2. p_H der Lösung = 8. Verschiebekamera, Plattenabstand 50 mm.

Tabelle 3. Debye-Scherrer-Interferenzen der Modifikation 9.

Nr. des Ringes	Intensität	d in Å	Nr. des Ringes	Intensität	d in Å
1	st.	12·21	11	s.s.sch.	3·41
2	sch.	7·78	12	„	3·26
3	sch.	7·10	13	„	3·09
4	s.st.	6·19	14	„	2·93
5	sch.	5·53	15	„	2·76
6	sch.	5·05	16	„	2·61
7	m.st.	4·60	17	„	2·49
8	s.st.	4·31	18	„	2·31
9	m.st.	3·91	19	„	2·20
10	s.s.sch.	3·61			

Dass der Einfluss der Temperatur bei der Abscheidung der Modifikation 9 ein sehr weitgehender ist, geht daraus hervor, dass kalte Lösungen von Modifikation 9 beim Eindunsten bei Raumtemperatur (P_2O_5, 16 mm) nicht zur Modifikation 7 bzw. 8 zurückführen, sondern

Tabelle 4. Debye-Scherrer-Interferenzen der Modifikation 10.

Nr. des Ringes	Intensität	d in Å
1	s.st.	12·15
2	m.st.	6·87
3	m.st.	6·05
4	s.sch.	5·35
5	st.	4·55
6	sch.	4·03

eine neue Modifikation ergeben, deren Röntgendiagramm in Fig. 4 wiedergegeben ist (vgl. dazu Tabelle 4). In welcher Beziehung diese Modifikation zu den anderen Modifikationen des Schemas steht, ist noch unentschieden (Mischformen?).

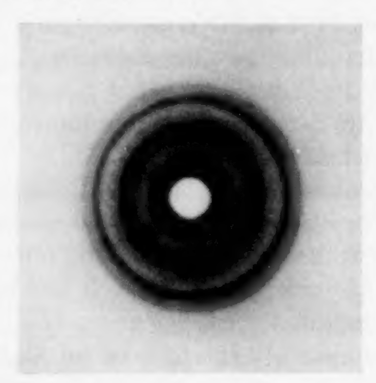


Fig. 4. **Modifikation 10 (aus 9 durch Abscheiden bei 20°).**

In Fig. 5 ist das erweiterte Schema der Umwandlung wiedergegeben, nach dem man in streng reproduzierbarer Weise von einer Form zu anderen gelangen kann.

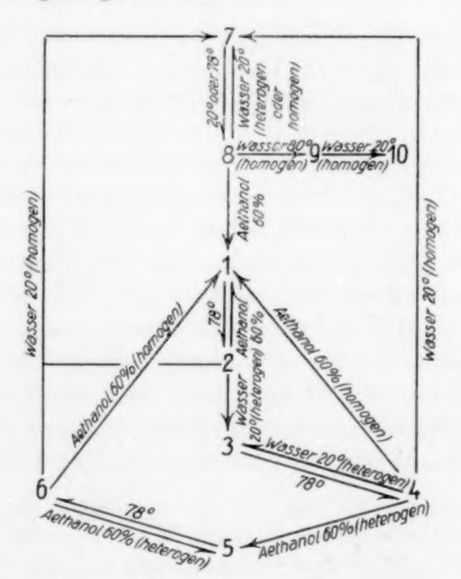


Fig. 5. Zusammenhang zwischen den α-Amylosemodifikationen 1 bis 10.

III. Zusammenfassung.

Das SCHARDINGERsche α-Dextrin ist zur Bildung einer auffallend grossen Zahl von Modifikationen befähigt, deren Beziehungen zueinander durch das Schema der Fig. 5 sichergestellt sind. Unsicher bleibt noch die Möglichkeit einer Rückverwandlung der Modifikation 10 zu einer der übrigen Modifikationen des Schemas.

Die Bildung der Modifikationen hängt 1. von der Art des Lösungsmittels, 2. von der Art der Reaktionsweise (homogen oder heterogen), und 3. von der Abscheidungstemperatur ab.

Durch diese Beobachtungen ist das Auftreten von zahlreichen Modifikationen auch für ein Polysaccharid nachgewiesen, dem im Gegensatz zu Cellulose und Stärke in Lösung unbestritten ein kleines Molekulargewicht zugesprochen wird. Auch hier hängt der Übergang der verschiedenen Modifikationen ineinander von kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen ab, denen man im allgemeinen beim präparativen Arbeiten keine grössere Bedeutung zuzuschreiben pflegt.

Es bleibt unentschieden, ob der Formenreichtum durch Strukturisomerie oder Polymorphie bedingt ist und ob im besonderen die bisherigen Vorstellungen über den strukturchemischen Bau von Kohlenhydraten ausreichen, um die Erscheinung zu erklären.

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für einen Arbeitskredit zu Dank verpflichtet, mit dessen Hilfe auch die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde.

Zur Frage der unscharfen Röntgendiagramme bei Cellulosederivaten.

Von

Carl Trogus und **Kurt Hess.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 12. 32.)

Die vielfach bei Cellulosederivaten zu beobachtenden unscharfen Röntgendiagramme sind durch die besonderen Verhältnisse bei der Abscheidung veranlasst. Die Abscheidung aus Lösung erfolgt zunächst in Form von gut kristallisierten Doppelverbindungen, aus denen die Ester selbst erst infolge einer topochemisch verlaufenden Zersetzungsreaktion gebildet werden. Ausserdem treten sowohl die lösungsmittelfreien Ester als auch deren Doppelverbindungen jeweils in mehreren temperaturabhängigen Modifikationen auf, die leicht Anlass zu schlecht kristallisierten Mischpräparaten geben.

I. Einleitung.

Cellulosederivate zeigen oft linienarme und unscharfe Röntgendiagramme. Als Ursache für diesen Habitus der Diagramme, deren Bedeutung für das Konstitutionsproblem der Cellulose noch umstritten ist, kann man annehmen, dass entweder Präparate mit sehr geringer Korngrösse oder Kristallaggregate mit auffallend starken Gitterstörungen vorliegen. J. J. Trillat[1]) zieht aus der Tatsache, dass die vollständig substituierten Derivate bei geeigneter Aufnahmetechnik (Blendendurchmesser 0·3 mm) scharfe Interferenzen zeigen, während die mindersubstituierten (Kollodiumwollen und Cellit) unter gleichen Versuchsbedingungen nur unscharfe, an die Diagramme amorpher Körper erinnernde Interferenzen aufweisen, den Schluss, dass die unscharfen Röntgenbilder der substituierten Derivate ein charakteristischer Ausdruck für den Bau des Cellulosemoleküls darstellt. Die Substituenten sollen in diesen Fällen längs langer Hauptvalenzketten so unregelmässig verteilt sein, dass ein geordneter Gitterbau unmöglich ist. In dem Auftreten der unscharfen Diagramme wird demzufolge ein wichtiges Argument für die Hauptvalenzkettenhypothese gesehen[2]). Im folgenden wird gezeigt, dass diese Folgerung nicht zwingend ist.

---

[1]) J. J. Trillat, J. Physique Rad. (7) **1**, 340. 1930 (Oktober). (7) **2**, 65. 1931.
[2]) Man vgl. dazu auch F. D. Miles und M. Melbourn, J. physical Chem. **34**, 2598. 1930. F. D. Miles und J. Craik, J. physical Chem. **34**, 2607. 1930. R. O. Herzog und H. C. Kudar, Naturw., Berliner-Festschrift, 951. 1932.

II. Beeinflussung der Interferenzen von Trinitrocellulose durch die Fällungsbedingungen.

Durch eine Reihe vorangehender Untersuchungen an Nitro- und Acetylcellulose[1]) ist eindeutig nachgewiesen worden, dass Celluloseester auffallend labile Gebilde sind, die in mehreren durch geringe Temperaturverschiebungen ineinander umwandelbaren Modifikationen auftreten können, und die mit Lösungsmittel verschiedener Art in topochemischer Reaktionsweise zu wohl charakterisierten Doppelverbindungen zusammentreten. Diese Erscheinungen lassen sich nicht nur im Faserverband nachweisen, sie finden sich auch bei den Abscheidungsprodukten aus Lösungen wieder[2]), was später besonders Trillat[3]) für die Doppelverbindungen der Nitrocellulose bestätigt hat.

Gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung der Röntgendiagramme faseriger Nitrocellulose und ihrer Abscheidungsprodukte mit entsprechenden makrokristallinen Abscheidungsprodukten aus Grenzdextrinnitrat[4]) hat sich ergeben, dass die Schärfe der Interferenzbilder lediglich von den Abscheidungsbedingungen abhängt.

In Fig. 1 bis 7 sind die Röntgenbilder von Trinitrocellulose wiedergegeben, die unter verschiedenen Bedingungen abgeschieden wurden; in Fig. 1 das Debye-Scherrer-Diagramm eines Präparats, das aus einer 2%igen Acetonlösung faseriger Nitrocellulose durch *Fällung mit Wasser bei 20°* erhalten wurde, in Fig. 2 das Diagramm einer Fällung derselben Lösung *mit Ligroin bei 20°*, in Fig. 3 das Diagramm der Fällung eines Präparats, das durch *Überschichten* einer Aceton—Nitrocelluloselösung *mit Ligroin* im Verlaufe von 48 Stunden bei 20° erhalten wurde, in Fig. 4 das Diagramm einer Fällung aus 2%iger Acetonlösung, die wie die der Fig. 3 entsprechende Fällung, aber *bei 0°* erhalten wurde, in Fig. 5 das Diagramm einer Fällung aus 2%iger Acetonlösung, die wie die der Fig. 3 entsprechende Fällung aber *bei 30°* erhalten wurde, in Fig. 6 das *Diagramm eines Films*, der durch Abdunsten einer 2%igen Acetonlösung *bei 20°* und in Fig. 7 das Dia-

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 161. 1929. K. Hess, C. Trogus, W. Osswald und K. Dziengel, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 1. 1930. C. Trogus, K. Hess und J. R. Katz, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 17. 1930 (Januar). C. Trogus, T. Tomonari und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 351, 374. 1932. **17**, 241. 1932.
[2]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 168f. 1929. **7**, 2f. 1930 (Januar). **16**, 368f. 1932 (Januar). [3]) J. J. Trillat, C. r. **1930**, 654 (Oktober). **1932**, 1932 (Mai). Man vgl. ferner die Abhandlungen aus dem Laboratorium von J. R. Katz, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 145, 163, 173. 1930 (Juni). [4]) Vgl. dazu auch K. Hess, C. Trogus und K. Dziengel, Lieb. Ann. **501**, 49. 1933.

gramm eines Films, der aus 2%iger Acetonlösung durch Abdunsten *bei 40°* zurückblieb.

Dass es sich in den Präparaten der Fig. 1 tatsächlich um einen weitgehend amorphen Körper handelt, geht aus Aufnahmen mit einer Blende mit 0·2 mm Durchmesser hervor, bei denen der von TRILLAT beschriebene Effekt einer Aufteilung der „amorphen“ Schwärzungen zu sicher vermessbaren Interferenzringen nicht auftritt. Dagegen zeigt die Aufnahme eines langsam gefällten Präparats bereits bei einer Blende von 0·6 mm Durchmesser deutlich vermessbare Interferenzen (Fig. 5). Auch durch Eindunsten von Acetonlösungen zum Film werden Präparate mit deutlich unterscheidbaren Interferenzen erhalten.

Da es sich in den vorliegenden Präparaten um Nitrocellulosen mit maximalem Stickstoffgehalt (13·6 bis 13·8% *N*) handelt, scheidet die Erklärung aus, dass die unscharfen Diagramme durch Gitterstörungen der oben angegebenen Art veranlasst sind. Der Charakter der Röntgendiagramme ist vielmehr durch die Abscheidungsbedingungen bestimmt.

Die auffallende Neigung der Nitrocellulose, in Form von Präparaten mit unscharfen Röntgeninterferenzen auszufallen, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass als primäres Fällungsprodukt von Nitrocellulose aus ihren Lösungen nicht Nitrocellulose auftritt, sondern die Doppelverbindung dieses Esters mit dem Lösungsmittel. Dementsprechend erfolgt die Ausbildung des Gitters der entstehenden Nitrocellulose nicht im Verlauf eines normalen Kristallisationsprozesses, sondern im Verlauf eines topochemischen Zersetzungsvorgangs (Umwandlung der festen Aceton—Nitrocellulose in Nitrocellulose etwa analog der Verwitterung von Kristallsoda). Im besonderen ist dieser Vorgang des Gitterumbaues noch dadurch kompliziert, dass die Acetonverbindung in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur in zwei Formen auftreten kann, die gegebenenfalls in dem primären Fällungsprodukt nebeneinander vorliegen. Die Untersuchung dieser primären Fällungsprodukte bietet daher die Möglichkeit zu prüfen, ob die Erscheinung der unscharfen Röntgeninterferenzen bei Nitrocellulosefällungen und Filmen in Beziehung zur Bildung dieser beiden Doppelverbindungen steht.

In Fig. 8 bis 11 sind die Röntgendiagramme der im Falle von Aceton primär entstehenden Aceton—Nitrocellulose unter verschiedenen Fällungsbedingungen wiedergegeben. Fig. 8 entspricht Präparaten, bei denen die Abscheidung *durch Eingiessen* von 75 Vol.-Teilen

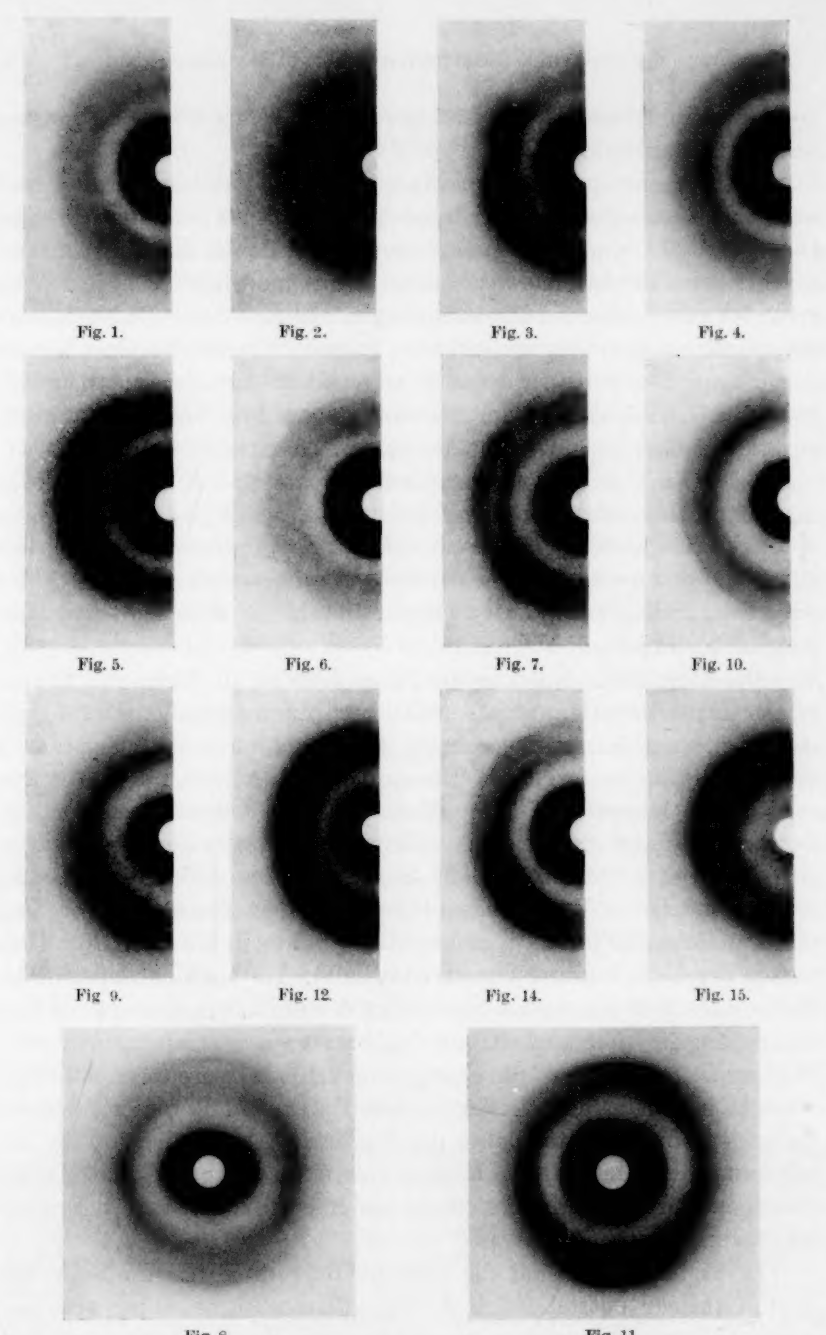


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 10.

Fig 9. Fig. 12. Fig. 14. Fig. 15.

Fig. 8. Fig. 11.

Fig.[1]) 1 bis 12 und 14. Röntgendiagramme von Nitrocellulose, die unter verschiedenen Bedingungen aus Acetonlösung abgeschieden wurde. Fig. 15. Abdampfrückstand einer wässerigen Glucose—Rohrzuckerlösung (3 : 7).

[1]) Die Unterschiede in den Figuren treten in den Originalen noch viel deutlicher hervor.

Ligroin in 25 Vol.-Teilen einer 2%igen Acetonlösung *bei 20°* erfolgt ist. Fig. 9 entspricht einem Präparat, das *durch Überschichten* von 25 Vol.-Teilen einer Acetonlösung mit 75 Vol.-Teilen Ligroin *bei 0°* erhalten wurde. Fig. 10 entspricht einer Abscheidung wie in Fig. 9, aber bei einer Temperatur von *19° bis 20°*, und Fig. 11 einer ebensolchen Abscheidung, aber bei einer Temperatur von *30°*.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass die Diagramme der Doppelverbindungen der Nitrocellulose in Aceton in dem Sinne von den Abscheidungsbedingungen abhängen, dass je nach der Temperatur entweder die einheitlichen Formen der Aceton—Nitrocellulose I und der Aceton—Nitrocellulose II oder Mischdiagramme aus beiden Formen bestehend beobachtet werden. Der Habitus dieser verschiedenen Diagrammtypen schwankt mit der Fällungsgeschwindigkeit, denn bei schneller Fällung treten statt der in Fig. 8 bis 11 wiedergegebenen Diagramme leicht unscharfe und linienarme Röntgenbilder auf[1]) (Fig. 12).

Aus dem Vergleich der Röntgenbilder der Acetondoppelverbindung mit denen der durch Zersetzung dieser Präparate erhaltenen acetonfreien Präparate geht hervor, dass die Nitrocelluloseinterferenzen nur dann scharf sind, wenn die Nitrocellulose aus einer *einheitlichen* Doppelverbindung mit gut ausgebildeten Interferenzen gebildet worden ist (vgl. Fig. 11 und 5). Entsteht demgegenüber die Nitrocellulose aus Mischpräparaten der beiden Acetondoppelverbindung, so sind die Röntgenbilder der Nitrocellulose unscharf (vgl. Fig. 9 bzw. 10 und Fig. 3 bzw. 4).

Die früheren Ergebnisse[2]) über das Existenzgebiet der Acetonverbindung II in bezug auf die Temperatur finden nach den vorangehenden Versuchen die interessante Ergänzung, dass für die Abscheidungsprodukte aus Lösungen ein Einfluss der Abscheidungsgeschwindigkeit auf die Lage des Umwandlungsintervalls Aceton—Nitrocellulose I $\rightleftarrows$ Aceton—Nitrocellulose II besteht. Bei Verringerung der Fällungsgeschwindigkeit verschiebt sich das Existenzgebiet der Acetonverbindung I

---

[1]) Diese Fälle unscharfer Interferenzen sind wahrscheinlich durch extrem kleine Kristallisationsgeschwindigkeit bedingt, die möglicherweise durch ein zugunsten der Häufungsgeschwindigkeit verschobenes Verhältnis von Kristallisationsgeschwindigkeit zur Häufungsgeschwindigkeit verursacht werden. Dieser Einfluss ist noch grösser im Falle der Abscheidung aus Cyclohexanon und *p*-Methylcyclohexanon, doch soll auf die Wiedergabe näherer Einzelheiten für diese Lösungsmittel verzichtet werden, weil die Erscheinungen grundsätzlich den Erscheinungen bei Aceton entsprechen. [2]) C. Trogus, T. Tomonari und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 364. 1932.

in Richtung tieferer Temperatur. Während im Faserverband noch bei 18° Aceton—Nitrocellulose I nicht nachweisbar ist, zeigen langsam abgeschiedene Fällungen bei 0° neben den Interferenzen der Verbindung II noch eindeutig die Interferenzen der Aceton—Nitrocellulose I[1]).

III. Über die Beziehung der faserigen Trinitrocellulose zu den Fällungsprodukten.

Gelegentlich einer Neuvermessung des Gitters der Trinitrocellulose[2]) war aufgefallen, dass „besonders die Lage der Interferenz A_1[3]) kleine Schwankungen zeigt, die wohl nahe an die Fehlergrenze der Vermessung fallen, die aber doch immer in demselben Sinne auftreten, so dass dieser Schwankung eine reale Bedeutung zuzukommen scheint".

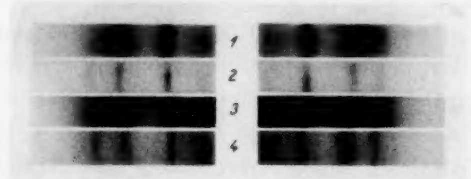


Fig. 13. Nitrocellulosen. Nr. 1. Äquator faseriger Nitrocellulose aus mercerisierter Ramie. Nr. 2. Äquator faseriger Nitrocellulose aus natürlicher Ramie. Nr. 3. Fällung einer Acetonlösung von faseriger Nitroramie (langsame Abscheidung mit Ligroin bei 30° C, entsprechend Fig. 5). Nr. 4. Nitrocellulose aus makrokristalliner Acetonverbindung durch Zerlegen mit Ligroin.

Der Vergleich der Röntgendiagramme der Fällungsprodukte faseriger Nitrocellulose mit dem Ausgangsmaterial bestätigt diese Vermutung. Das geht aus der Zusammenstellung der Röntgendiagramme in Fig. 13 eindeutig hervor: Nr. 1 der Äquator von Nitrocellulose aus mercerisierten Fasern, Nr. 2 der Äquator von Nitrocellulose aus natürlichen Fasern, Nr. 3 das Debye-Scherrer-Diagramm von Nitrocellulose, die langsam bei 30° gefällt und sorgfältig ausgewaschen wurde, Nr. 4 das Debye-Scherrer-Diagramm von Nitrocellulose aus grob kristallisierter Aceton—Nitrocellulose[4]), die unter denselben Bedingungen wie unter Nr. 3 gefällt und ausgewaschen wurde (Verschiebekamera).

---

[1]) Diese Feststellung hat eine besondere Bedeutung für den Vergleich dieser Fällungsprodukte mit den makrokristallinen Präparaten aus Grenzdextrinnitrat; vgl. dazu K. Hess, C. Trogus und K. Dziengel, Lieb. Ann. **501**, 60. 1933.
[2]) C. Trogus und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 273, Anm. 1. 1931. [3]) A_1 ist die charakteristische Hauptinterferenz auf dem Äquator. [4]) K. Hess, C. Trogus und K. Dziengel, Lieb. Ann. **501**, 49. 1933.

Tabelle 1.

Vergleich der Röntgendiagramme faseriger und gefällter Nitrocellulosen.

Trinitrofaser							Umgefällte Nitrocellulose						
aus natürlicher Ramie			aus mercerisierter Ramie[2]			Nr. des Ringes	entspricht Fig. 1 u. 2		entspricht Fig. 4		entspricht Fig. 5		
Interferenz	Intensität	d in Å	Interferenz	Intensität	d in Å		Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Nr. des Ringes	Intensität	d in Å
III$_0$	s.sch.	8·55	II$_1$	s.s.sch.	8·39	—	—	—	—	—	1	s.sch.	9·33
II$_1$	s.sch.	7·60	A$_1$	s.st.	7·08	1	st.	7·33	st.	7·35	2	st.	7·72
A$_1$	s.st.	7·58[1]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III$_1$	s.sch.	5·78	—	—	—	—	—	—	—	—	3	s.sch.	etwa 6·4[4]
IV$_1$	m.st.	5·03	V	s.s.sch.	4·99	2	sch.	5·03	sch.	4·86	4	st.	4·91
V$_1$	sch.	4·90	IV$_1$	s.s.sch.	4·85	—	[3]	—	[3]	—	5	st.	4·01
I$_1$	st.	4·47	I$_1$	m.st	4·47	—	—	—	—	—	—	—	—
A$_2$	m.st.	3·78	A$_2$	sch	3·97	—	—	—	—	—	—	—	—
VI$_1$	st.	3·78	VI$_1$	m.st.	3·67	3	sch.	3·77	sch.	3·64	6	s.sch.	3·57[5]
VII$_0$	sch.	3·66	A$_3$	sch.	3·63	—	—	—	—	—	—	—	—
VII$_1$	sch.	3·43(?)	VII$_1$	m.st.	3·45	—	—	—	—	—	—	—	—
VIII	s.sch.	3·17	VIII	s.sch.	3·04	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Oft wird auch 7·30 bis 7·40 Å gefunden (Einfluss der Nitrierbedingungen?). [2]) Die Auswertung des Diagramms muss durch Präzisionsmessungen ergänzt werden. Nach den bisherigen Messungen ist die Faserperiode 25 ± 1 Å. [3]) Zwischen Ring 2 und 3 liegt eine starke Schleierung. [4]) Vorhanden, schwer vermessbar. [5]) Unscharf.

Aus dem Vergleich der Diagramme geht hervor, dass alle vier Präparate deutlich eine Verschiebung der Interferenz A_1 in dem Sinne zeigen, dass vom Nitrat aus mercerisierter Cellulose ab eine Vergrösserung des dieser Interferenz entsprechenden Netzebenenabstandes auftritt, die in der Reihenfolge Nr. 1 bis 4 in Fig. 13 von $d = 7{\cdot}1$ bis 7·9 Å wächst. Daneben ist, wenn auch weniger deutlich, eine Verschiebung der übrigen Äquatorinterferenzen zu beobachten (vgl. Tabelle 1).

Berücksichtigt man, dass bei allen übrigen Celluloseestern bisher zwei röntgenographisch deutlich unterscheidbare Modifikationen bekannt sind, so liegt es nahe, analog zu den Erscheinungen bei den anderen Celluloseestern die beschriebene Erscheinung bei der Nitrocellulose ebenfalls auf die Existenz von zwei Nitrocellulosen (Nitrocellulose I und Nitrocellulose II) zurückzuführen, die in diesem besonderen Falle[1]) entsprechend der Verschiebung von A_0 Mischkristalle zu bilden imstande sind. Die relativ reinste Form nach der einen Seite hin läge in der kristallisierten Nitrocellulose aus Grenzdextrin[2]) vor, die relativ reinste Form nach der anderen Seite hin in dem Nitrat aus Hydratcellulose.

J. J. Trillat[3]) hat unlängst angegeben, dass beim Überführen faseriger Nitrobaumwolle über die Acetonlösung in einen Film eine zweite Modifikation der Nitrocellulose erhalten wird, die sich durch eine Interferenz entsprechend einem Netzebenenabstand von $d = 9{\cdot}31$ Å von der faserigen Nirtobaumwolle unterscheidet, während alle übrigen Interferenzen der verglichenen Diagramme (einschliesslich der charakteristischen Hauptinterferenz A_0 ($d = 7{\cdot}07$ Å) identisch sind. Da Trillat selbst angibt, dass seine Filme noch etwas Aceton enthalten, liegt die Vermutung nahe, dass die fremde Interferenz von 9·31 Å der Interferenz A_3[4]) der Aceton—Nitrocellulose II ($d = 9{\cdot}44$ Å) entspricht. Wenn auch in der oben beschriebenen Nitrocellulosemodifikation (Tabelle 1) eine schwache Interferenz auftritt, die einem Netzebenenabstand von 9·31 Å entspricht, so halten wir die Richtigkeit unserer Vermutung nicht für ausgeschlossen, weil die Lage der Hauptinterferenz unserer neuen Nitrocellulosemodifikation ($d = 7{\cdot}85$ Å), die sicher in acetonfreien Präparaten vorliegt, ausserhalb der Fehlergrenze

[1]) Und zwar im Gegensatz zu den beiden Formen der Acetylcellulose, wo wir Mischkristallbildung bisher noch nicht feststellen konnten. [2]) K. Dziengel, C. Trogus und K. Hess, Lieb. Ann. **491**, 52. 1931. **501**, 49. 1933. [3]) J. J. Trillat, J. Physique Rad. (7) **2**, 65. 1931. [4]) C. Trogus, T. Tomonari und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 363. 1932.

der Vermessung von der Lage der von TRILLAT angegebenen Hauptinterferenz ($d = 7·07$ Å) abweicht.

In Fig. 14 ist ein Diagramm wiedergegeben, das einer noch etwas Aceton enthaltenden Nitrocellulose entspricht, die bei 40° zum Film abgeschieden wurde. Entsprechend Tabelle 2 dürfte in diesem Diagramm etwa das Diagramm vorliegen, das J. J. TRILLAT seiner neuen Nitrocellulosemodifikation zuschreibt.

Tabelle 2. Vergleich der Interferenzen eines Nitrocellulosefilms ($N = 13·7$%, Abscheidungstemperatur 40°), schwach acetonhaltig, mit den von TRILLAT angegebenen Interferenzen für eine zweite Nitrocellulosemodifikation.

Nr. des DEBYE-SCHERRER-Ringes	1	2	3	4	5	6
Film der Fig. 14	15·20 st. sehr unscharf	9·32[1] m.st. scharf	7·33 sch. mässig scharf	4·63 sch. unscharf	3·84 s.sch. mässig scharf	3·51 m.st. unscharf
Film TRILLAT	—	9·31	7·07	4·78	3·98	3·53
Nr. des DEBYE-SCHERRER-Ringes	1	2	5	9	10	12
Aceton — Nitrocellulose I (gefällt)	15·55 —	9·97[1] 9·20[2]	7·68 —	4·57 —	3·99 —	3·58 —

IV. Über die Orientierung der Präparate, die aus Lösungen faseriger Nitrocellulose abgeschieden werden.

Die bei der langsamen Fällung von faseriger Nitrocellulose z. B. aus Acetonlösung mit Ligroin erhaltenen Fällungen, bilden auf dem Boden des Fällgefässes ein zusammenhängendes Fliess, von dem ein Stückchen vorsichtig in ein KEESOM-Röhrchen eingeführt (Vermeidung von meschanischer Verformung) und unter Flüssigkeit durchstrahlt, im Röntgendiagramm eine deutlich erkennbare Aufteilung der DEBYE-SCHERRER-Ringe zeigt (vgl. z. B. Fig. 8 und 11). Auch die aus solchen

[1]) Bei Filmen und auch Fällungsprodukten, die noch partiell Aceton enthalten, muss mit der Möglichkeit von Komplikationen in dem Sinne gerechnet werden, dass neben acetonfreier Nitrocellulose und den beiden beschriebenen Acetonverbindungen noch Zwischenformen auftreten, die möglicherweise den Charakter von Mischkristallen oder auch von Molekülverbindungen zwischen Nitrocellulose und den Acetondoppelverbindungen haben (vgl. dazu auch Z. physikal. Ch. (B) **16**, 363. 1932). [2]) A_3 des Faserdiagramms (vgl. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 363. 1932).

Präparaten hergestellte lösungsmittelfreie Nitrocellulose lässt den Orientierungseffekt noch deutlich erkennen.

In Übereinstimmung mit dem Röntgenbefund zeigen die Präparate im polarisierten Licht orientierte Doppelbrechung.

Die gerichtete Abscheidung der Acetondoppelverbindung dürfte auf einen Einfluss der Gefässwand zurückzuführen sein, der möglicherweise im Zusammenhang mit den von J. J. TRILLAT[1]) beschriebenen Richteffekten an Oberflächen steht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

V. Zusammenfassung und Folgerungen.

Bei der Fällung von Nitrocellulose aus organischen Flüssigkeiten wird der Charakter der Fällungsprodukte durch mehrere wesensverschiedene Vorgänge beeinflusst. Neben der primären Bildung einer kristallisierbaren Doppelverbindung zwischen Nitrocellulose und dem Lösungsmittel ist ein temperaturabhängiger Polymorphismus zu berücksichtigen, der sich sowohl auf die Additionsverbindung als auch auf die aus dieser Verbindung hervorgehenden lösungsmittelfreie Nitrocellulose erstreckt. Ausserdem neigt die Nitrocellulose selbst zur Bildung von Mischkristallen zwischen ihren beiden Formen. Schliesslich zeigt der grosse Einfluss der Fällgeschwindigkeit auf den Charakter der Fällungen, dass bei Nitrocellulose eine grosse Häufungsgeschwindigkeit bei kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist.

Alle diese Momente sind für den Charakter des Röntgenbildes der Fällungsprodukte von Nitrocellulose bestimmend. Liegen in bezug auf die Bildung von Mischpräparaten (Acetonnitrocellulose I + Acetonnitrocellulose II, Nitrocellulose I + Nitrocellulose II)[2]) sowie auf die Ausbildung nur kleiner Kristallite die Verhältnisse günstig, so entstehen Röntgenbilder mit unscharfen Interferenzen, die bis zu Schwärzungen im Film verbreitert sein können, wie man sie bei amorphen Körpern beobachtet.

Sind die Fällungsbedingungen für die Bildung eines einheitlichen Präparates (eine der Doppelverbindungen bzw. eine Form der Nitrocellulose) und ausserdem für die Ausbildung genügend grosser Kristallite günstig, so erhält man scharfe Interferenzen.

---

[1]) J. J. TRILLAT, Z. Physik **64**, 191. 1930. [2]) Sind die Abscheidungsprodukte noch teilweise acetonhaltig, so kann unter Umständen Gelegenheit zur Bildung sämtlicher vier Körper nebeneinander gegeben sein.

Aus den beschriebenen Beobachtungen geht mit Sicherheit hervor, dass das Auftreten der unscharfen Diagramme nicht etwa auf spezifische Verhältnisse zurückzuführen ist, die durch eine Hauptvalenzkettenstruktur bedingt werden. Die Erscheinungen sind vielmehr durch die besondere Eigentümlichkeit der Celluloseester bedingt, sich einerseits in Form von Doppelverbindungen zu lösen und andererseits in mehreren polymorphen Modifikationen sowohl ihrer Ester selbst, als auch ihrer Doppelverbindungen aufzutreten.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei den mindersubstituierten Derivaten für das Auftreten von unscharfen Röntgendiagrammen diese Umstände gleichfalls massgebend sind, die aber dann noch in der angegebenen Richtung verstärkt sind, weil in diesen Präparaten ein Gemisch verschiedener Veresterungsstufen vorliegt. Es besteht dabei die Möglichkeit zur Bildung von drei strukturisomeren Monoderivaten, drei strukturisomeren Diderivaten, einem Triderivat und gegebenenfalls die Anwesenheit noch unveresterter Cellulose. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass alle diese Komponenten je in mindestens zwei polymorphen Modifikationen auftreten.

Dass zur Erklärung der unscharfen Diagramme bei Cellulosederivaten unter diesen Umständen keine Annahmen gemacht werden müssen, die über den Nachweis der Bildung von Mischpräparaten hinausgehen, geht noch daraus hervor, dass Mischungen einfacher, konstitutionell exakt definierbarer Zucker, deren Komponenten gut kristallisieren und scharfe Röntgenbilder zeigen, leicht in glasiger Form abgeschieden werden, die ebenfalls nur Röntgendiagramme zeigen, wie man sie bei amorphen Körpern beobachtet. In Fig. 15 ist beispielsweise das Röntgendiagramm eines Lösungsrückstands wiedergegeben, der aus einer Mischung von Glucose und Rohrzucker (3 : 7) besteht[1].

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für einen Arbeitskredit zu Dank verpflichtet, mit dessen Hilfe die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde.

---

[1]) Wie weit verbreitet auf dem Kohlenhydratgebiet die Erscheinung ist, dass gittermässig gut geordnete Substanzen auch in einer nahezu amorphen Form aufzutreten vermögen, geht auch aus der interessanten Beobachtung von I. Sakurada und K. Hutino am Konnjaku-Mannan hervor (vgl. folgende Abhandlung).

Faserröntgendiagramm von Glucomannan.

Von
Ichiro Sakurada und Keiroko Hutino.
(Aus dem Institute of Physical and Chemical Research, Abteilung G. Kita, Kioto.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 12. 32.)

Konnjakumannan, ein Glucomannan, wird röntgenographisch untersucht. Das Glucomannan existiert in zwei Formen, welche ein verschiedenes Röntgenspektrum aufweisen. Die eine Form ist fast amorph und wasserlöslich, während die andere kristallinisch und wasserunlöslich ist. Die Micelle orientieren sich bei der Dehnung. Das Gitter der kristallinischen Modifikation wird durch Wasseraufnahme (Quellung) erweitert. Es wird Orientierung der Micelle auch bei Glucomannanfilmen beobachtet.

In den Knollen einer japanischen Araceae (*Amorphophallus Konjac* c. Koch) ist ein Polysaccharid enthalten. Dieses Polysaccharid ist nach den Untersuchungen von Majeda[1]), Ohtsuki[2]) und Nishida[3]) ein Glucomannan, bestehend aus zwei Mannose- und einem Glucoserest. Dieses Glucomannan wird Konnjakumannan genannt und ist im fernen Osten eine beliebte Speise[4]).

Wie wohl bekannt ist, bestehen gewöhnliche Polysaccharide nur aus einer einzigen Art Hexose; z. B. Cellulose, Stärke, Glykogen bzw. Lichenin ausschliesslich aus Glucose, Inulin aus Fructose und Steinnussmannan aus Mannose. Eine röntgenographische Untersuchung von Konnjakumannan schien uns deshalb von Interesse zu sein, weil sicher feststeht, dass dieses Polysaccharid aus zwei Arten von Hexoseresten aufgebaut ist.

1. α- und β-Konjakumannan[5]).

Käufliches Konnjakupulver enthält etwa 60% Glucomannan. Es ist sehr stark doppelbrechend. Bei Zusatz einer geringen Menge Wasser wird das typische schwarze Polarisationskreuz sichtbar.

Das Diagramm des rohen, handelsüblichen, lufttrockenen Konnjakupulvers, das wir α-Spektrum nennen wollen, besteht aus nur zwei ziemlich breiten Ringen. Beim Auflösen in Wasser und Reinigen mit Chlordioxyd verliert das Konnjakumannan sein ursprüngliches Spek-

[1]) Majeda, J. Bioch. Tokyo **1**, 131. 1922. [2]) Ohtsuki, Acta Phytochimica **4**, 1. 1928. [3]) Nishida und Hashima, J. Dep. Agric. Kyushu Imp. Univ. **2**, 277. 1930. [4]) Über Konnjakumannan vgl. H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 3. Aufl., S. 300 bis 303. 1931. [5]) Vgl. I. Sakurada, J. Soc. chem. Ind. Japan, in Druck.

trum und geht in eine andere Modifikation über. Fig. 1 zeigt das Spektrum dieser neuen Modifikation. Es ist ein typisches Kristallspektrum; es sei β-Spektrum des Konnjakumannans genannt. Tabelle 1 und 2 zeigen die Interferenzen der beiden Modifikationen (α- bzw. β-Konnjakumannan).

Tabelle 1. Interferenzen des α-Konnjakumannans (lufttrocken, etwa 16 % Wasser).

Interferenz	Intensität	d in Å
1	schwach	6·83
2	stark	4·69

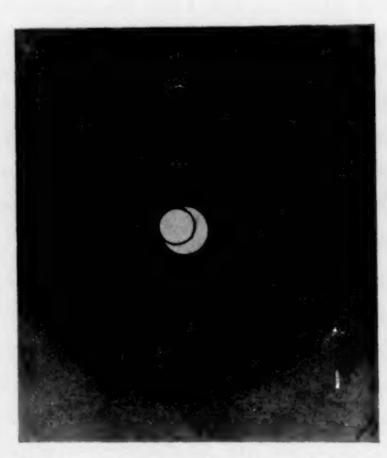


Fig. 1. β-Konnjakumannan (Pulver).

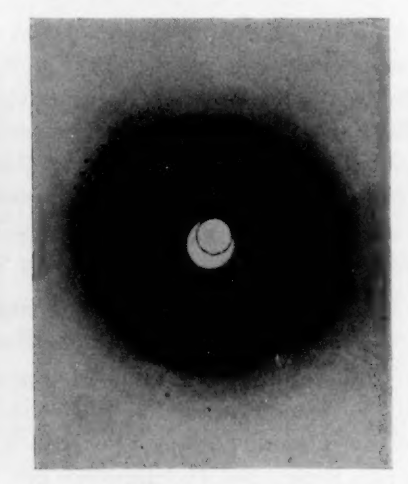


Fig. 2. β-Konnjakumannan (Faden).

Tabelle 2. Interferenzen des β-Konnjakumannans [lufttrocken, etwa 16 % Wasser, Pulver (Fig. 1), Faden (Fig. 2)].

Interferenz	Intensität		d in Å	
	Pulver	Faden	Pulver	Faden
1 (A_1)	stark	stark	8·23	8·26
2	s. schwach	schwach	6·01	6·21
3 (A_2)		m. stark	4·46	4·41
3′ (D)	s. stark	s. stark		
4	m. stark	m. stark	4·03	3·94
6	schwach	schwach	3·48	3·46
7	„	„	3·06	3·01
8		s. schwach		2·72
9		„ „		2·52
10		„ „		2·23

Neben diesen im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommenden Unterschieden ergibt sich noch, dass natürliches α-Konnjakumannan bei Zimmertemperatur in Wasser unbegrenzt quellbar ist und leicht in Lösung geht, während β-Konnjakumannan darin sehr wenig quillt und fast nicht löslich ist.

2. Orientierung der Micelle beim Dehnen.

Ein Teil des handelsüblichen Konnjakupulvers wurde mit etwa 50 Teilen Wasser gequollen, dann mit einer kleinen Menge Kalkmilch alkalisiert und durch ein kleines Loch in siedendes Kalkwasser gepresst. So konnte Konnjakumannan-Gel in Form eines etwa 2 mm dicken Fadens erhalten werden. Der Gelfaden wurde dann in Methanol unter Spannung entwässert und dann an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. In Fig. 2 ist das Röntgendiagramm dieses Konnjakumannanfadens wiedergegeben. Das Diagramm zeigt, dass die Kriställchen in der Dehnungsrichtung orientiert sind. Diese Tatsache ist bemerkenswert, weil bei Stärke[1]) und Inulin[2]) eine derartige Orientierung noch nicht gelungen ist. Die Interferenzen des Diagramms stimmen mit denen des DEBYE-SCHERRER-Diagramms von β-Konnjakumannan überein (vgl. Tabelle 2).

3. Die Änderung im Röntgenspektrum des Konjakumannans bei der Quellung in Wasser.

Das Spektrum von wassergesättigtem Konjakumannan (etwa 100% Wasser) und von lufttrockenem Konjakumannan (etwa 16% Wasser) ist das gleiche. Bei scharfem Trocknen ändert sich das Spektrum, indem der Durchmesser der Ringe oder die Abstände zwischen zwei entsprechenden Interferenzpunkten (vgl. Tabelle 3) durch Trocknen grösser werden. Pulveriges β-Konnjakumannan verhält sich ebenso. Die Gitteränderung beim Trocknen der wasserhaltigen Substanz erinnert an Beobachtungen von J. R. KATZ[3]) bei Inulin, das ebenfalls im feuchten Zustand ein anderes Röntgendiagramm gibt als im getrockneten Zustand. Es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinungen auf Hydratbildung[4]) zurückzuführen sind.

[1]) O. L. SPONSLER, J. Gen. Physiology **5**, 757. 1923. NARAY-SZABO, Lieb. Ann. **465**, 299. 1928. K. H. MEYER, H. MARK und K. HOPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1103. 1929. J. R. KATZ, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 44. 1930. [2]) J. R. KATZ und A. WEIDINGER, Rec. Trav. chim. **50**, 1133. 1931. [3]) J. R. KATZ und J. C. DERKSEN, Rec. Trav. chim. **50**, 248. 1931. [4]) Man vgl. dazu die Untersuchungen über die wasserhaltigen und wasserfreien Modifikationen des SCHARDINGERschen α-Dextrins aus Stärke von M. ULMANN, C. TROGUS und K. HESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 682. 1932.

Tabelle 3. Vergleich der Röntgendiagramme von lufttrockenem und wasserfreiem β-Konnjakumannan.

Interferenz	Diameter der Ringe	
	Abstand zwischen Präparat und Platte 41·0 mm	
	lufttrocken	über P_2O_5 bei 60° getrocknet
1 (A_1)	15·6	17
2	21·0	21·5
3 (A_2)	30·2	31
3′ (D)	30·2	31
4	34·2	35·5
5	40·5	40·7
6	—	45·5
7	47·0	51
8	53·5	57·5
9	59·3	65
10	70·5	—

4. Vorläufige Versuche zur Ermittlung der Elementarkörper des β-Konjakumannans.

Nimmt man den Netzebenenabstand der innersten Reflexe, also A_1 ($d = 7·53$ Å), als eine Kante des Elementarkörpers, und zwar als (0 0 1) an, so lässt sich eine tetragonale quadratische Gleichung für das wasserfreie β-Konnjakumannan ableiten:

$$\frac{4}{\lambda^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0·0138\,(h^2 + k^2) + 0·0176\,l^2.$$

Unter ähnlicher Annahme erhalten wir eine quadratische Formel für lufttrockenes β-Konnjakumannan:

$$\frac{4}{\lambda^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0·0128\,(h^2 + k^2) + 0·0146\,l^2.$$

Tabelle 4 enthält die nach diesen Formeln berechneten und beobachteten Werte. Die maximale Abweichung der Werte von dem berechneten Wert beträgt 1 bis 2 %. Eine Ausnahme macht der Ring 6 vom wasserfreien Präparat mit der Abweichung von 7 %.

Aus Tabelle 5 geht hervor, dass die Kantenlänge c durch Wasseraufnahme etwas zunimmt, während a und b fast unverändert bleibt. Dies erinnert an die von K. Hess und C. Trogus zuerst beobachtete Gitteränderung der Triacetylcellulose I, wo eine Gitteränderung bei der Quellung sich hauptsächlich auf dem Äquator bemerkbar macht[1]). Beim Trocknen nimmt nach der vorläufigen obigen Auswertung das

[1]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) 5, 161. 1929.

Tabelle 4. Indicierung der Interferenzen des lufttrockenen und wasserfreien β-Konnjakumannans.

Interferenz	Index	$\frac{4}{\lambda^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2}$			
		lufttrocken		wasserfrei	
		beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
1 (A_1)	0 0 1	0·0146	0·0146	0·0176	0·0176
2	1 1 0	0·0259	0·0256	0·0279	0·0276
3 (A_2)	2 0 0	0·0513	0·0512	0·0547	0·0552
3′ (D)	0 2 0	0·0513	0·0512	0·0547	0·0552
4	2 1 0 1 2 0	0·0640	0·0641	0·0698	0·0690
5	2 1 1 1 2 1			0·0876	0·0866
6	2 2 0 1 1 2	0·0832	0·0840	0·105	0·110 0·098
7	0 2 2 2 0 2 3 0 0 0 3 0	0·110	0·110 0·115	0·1275	0·1276 0·1242
8	0 0 3	0·135	0·132	0·154	0·158
9	1 1 3	0·158	0·157	0·193	0·186
10	4 0 0 0 4 0 1 2 3 2 1 3	0·201	0·204 0·196		

Tabelle 5.

Die Kantenlänge und Grösse des Elementarkörpers.

	a	b	c	V
Lufttrocken	8·7	8·7	8·2	621
Wasserfrei	8·5	8·5	7·5	542

Volumen des Elementarkörpers durch Verlust von etwa 16 % Wasser um etwa 15 % ab.

Da die Dichte von β-Konnjakumannan nach unserer Messung 1·52 beträgt, enthält der Elementarkörper des β-Konnjakumannans gemäss $n = \frac{542 \cdot 1{\cdot}52}{1{\cdot}64 \cdot 162} = 3{\cdot}08 \sim 3\ C_6H_{10}O_5$-Gruppen. Diese Feststellung würde mit dem durch chemische Analyse von Majeda, Ohtsuki und Nishida gewonnenen Resultat befriedigend übereinstimmen, wonach der chemische Grundkörper des Konnjakumannans aus zwei Mannose- und einem Glucoserest besteht. Bemerkenswert ist, dass die Faserperiode des β-Konnjakumannans nur 8·5 Å beträgt. In der Richtung der Faserachse können also knapp zwei Pyranoseringe unter-

gebracht werden. Demnach dürfte hier keine hauptvalenzmässige 1—4-Bindung von Mannose—Glucose—Mannose vorliegen. Wir sind damit beschäftigt, noch besser orientierte Faserdiagramme zu gewinnen, um eine einwandfreie Auswertung des Diagramms durchführen zu können.

5. Orientierung der Micelle bei Ausfrieren und Trocknen.

Wir haben schon gezeigt, dass die Micelle des Konnjakumannans sich beim Dehnen parallel zur Dehnungsrichtung orientieren. Die Micelle müssen daher längliche Form haben. Aus dem folgenden geht

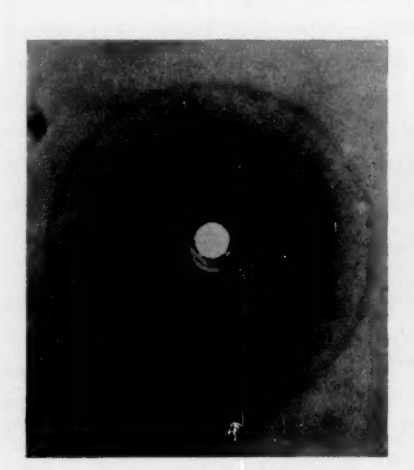


Fig. 3. Film aus β-Konnjakumannan, senkrecht zur Filmfläche durchstrahlt.

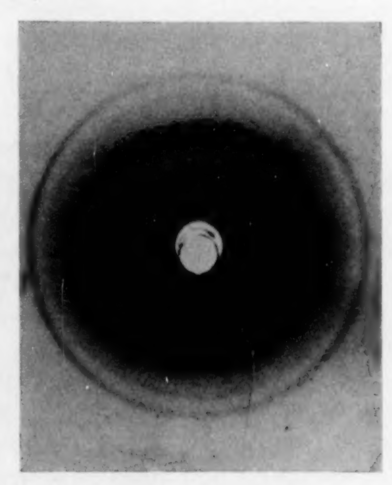


Fig. 4. Film aus β-Konnjakumannan, parallel der Filmfläche durchstrahlt.

hervor, dass die Micelle sich nicht nur beim Dehnen, sondern auch beim Ausfrieren und Trocknen orientiert abscheiden.

Etwa 5 %iges plattenförmiges Konnjaku-Gel, das etwas Alkali ($Ca(OH)_2$) enthält, wurde längere Zeit bei etwa $-5°$ C ausfrieren gelassen. Das Wasser sublimiert allmählich ab und das sogenannte ausgefrorene Konnjaku bleibt zurück. Es sieht wie eine Brotscheibe aus und liefert senkrecht zur Plattenscheibe durchstrahlt ein Diagramm, das nur aus DEBYE-SCHERRER-Ringen besteht (Fig. 3). Die vorhandenen Interferenzen entsprechen Interferenzen des β-Konnjakumannans, es fällt aber auf, dass der Ring 1 fast verschwunden, Ring 7 dagegen stark geworden ist. Fig. 4 zeigt das Diagramm bei Durchstrahlung parallel zur Plattenfläche. Die erste Interferenz (Ring 1)

tritt darin als Hauptintensität auf dem Äquator auf. Ausserdem sind auch andere Interferenzen aufgeteilt.

Aus den Versuchen geht hervor, dass in einem durch Ausfrieren erhaltenen Film von β-Konnjakumannan die Micelle so orientiert sind, dass die c-Achse (0 0 1-Ebene) senkrecht zur Plattenfläche steht[1]).

Beim Eindunsten von 1 % igen wässerigen Lösungen von β-Konnjakumannan wird gleichfalls ein Film mit orientierten Micellen erhalten. Die Lage der Micelle entspricht dabei der des obigen Films. Die Interferenzen sind aber unschärfer.

Zusammenfassung.

1. Es wird röntgenographisch festgestellt, dass Konnjakumannan in zwei Formen vorkommt. Eine Modifikation ist fast amorph und wasserlöslich, während die andere kristallin und wasserunlöslich ist.

2. Die Micelle orientieren sich beim Dehnen parallel zur Dehnungsrichtung. In den ausgetrockneten Filmen und ausgefrorenen Scheiben des Konnjakumannans wird ebenfalls Orientierung der Micelle festgestellt.

3. Das Gitter der kristallinen Modifikation wird durch Wasseraufnahme (Quellung) erweitert. Die Gittererweiterung tritt hauptsächlich quer zur Faserachse auf.

4. Der Elementarkörper enthält drei Hexosereste. Diese Feststellung stimmt mit dem durch die chemisch-analytische Methode erzielten Resultat überein, wonach der chemische Grundkörper aus zwei Mannoseresten und einem Glucoserest besteht.

Herrn Prof. Dr. G. Kita danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

[1]) Vgl. dazu die interessanten Beobachtungen von K. Hess und C. Trogus, dass zahlreiche Papiersorten und Cellophan bei der Durchstrahlung in verschiedenen Richtungen Röntgendiagramme mit teilweise starken Richteffekten zeigen, die besonders bei der Durchstrahlung parallel der Papierfläche zum Ausdruck kommen. Naturw. 18, 437. 1930. Z. physikal. Ch. (B) 9, 169. 1930.

Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs.

Von

Carl Wagner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 33.)

1. Problemstellung.

Wird Metall in einer Atmosphäre von Sauerstoff, Schwefel oder Halogen erhitzt, so bedeckt es sich in vielen Fällen mit einem dichten Überzug, einer Verbindung aus Metall und Metalloid. Für den weiteren Reaktionsverlauf ist offenbar die Diffusion von mindestens einem der beiden Bestandteile durch die Anlaufschicht notwendig. Wenn die Diffusion allein zeitbestimmend ist, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke der jeweils vorhandenen Anlaufsschicht [Gleichung (24)]. Experimentelle Belege hierfür finden sich in den Arbeiten von G. Tammann und Mitarbeitern[1]), N. B. Pilling und R. E. Bedworth[2]), J. S. Dunn[3]), K. Fischbeck[4]), W. Feitknecht[5]) u. a.

Der Mechanismus des Diffusionsvorgangs ist heute noch weitgehend unbekannt. Von den meisten Autoren wird angenommen, dass die Metalloidatome aus der Gasphase durch die Anlaufschicht zur Metallphase diffundieren. Mit gleichem Recht lässt sich jedoch auch die entgegengesetzte Auffassung vertreten, dass Metallatome nach der Seite des Metalloids wandern, zumal die Metallatome häufig kleiner als die Atome von Sauerstoff, Schwefel oder Halogen sind. Letztere

[1]) G. Tammann, Z. anorg. Ch. **111**, 78. 1920. G. Tammann und W. Köster, Z. anorg. Ch. **123**, 196. 1922. G. Tammann und H. Bredemeier, Z. anorg. Ch. **136**, 337. 1924. [2]) N. B. Pilling und R. E. Bedworth, J. Inst. Met. **29**, 529. 1923. [3]) J. S. Dunn, Pr. Roy. Soc. (A) **111**, 203, 210. 1926. [4]) K. Fischbeck, Z. anorg. Ch. **165**, 46, 55. 1927. **201**, 177. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 593. 1931. [5]) W. Feitknecht, Z. Elektrochem. **35**, 142. 1929.

Auffassung ist neuerdings von K. FISCHBECK[1]) für das System Kupfer—Schwefel und von C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN[2]) für die Systeme Silber + Schwefel bzw. Selen bzw. Tellur bewiesen worden. Über morphologische Versuche zur Entscheidung zwischen beiden Auffassungen vgl. die späteren Abschn. 5 und 7.

Wir wollen in dieser Arbeit ausdrücklich von denjenigen Fällen absehen, wo die Diffusion entlang den Korngrenzen oder durch sogenannte Poren erfolgt. Wenn die Diffusion im wesentlichen im Inneren der Kristalle der Anlaufschicht erfolgt, dann liegt eine Verknüpfung mit anderen Platzwechselvorgängen nahe. In einer grossen Reihe von Fällen wird elektrolytisches Leitvermögen beobachtet, d. h. Wanderung von Ionen. Meist übernimmt eine Ionenart praktisch

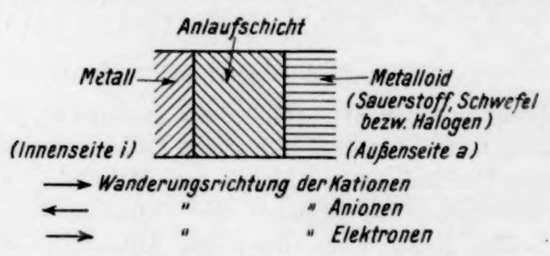


Fig. 1. Querschnitt durch eine Anlaufschicht.

quantitativ den Stromtransport[3]). In einzelnen Fällen wird jedoch auch gemischtes Leitvermögen beobachtet, d. h. gleichzeitige Wanderung von Kationen bzw. Anionen und Elektronen in messbarem Verhältnis. Nachstehend soll abgeleitet werden, dass in diesen Fällen ein quantitativ angebbarer Teil des Materialtransports in dem Sinne erfolgt, dass Kationen und Elektronen in äquivalenten Mengen in Richtung Metall → Gasphase wandern[4]) bzw., dass Anionen in Richtung Gasphase → Metall wandern und gleichzeitig eine äquivalente Menge Elektronen in umgekehrter Richtung (vgl. Fig. 1). Der Vergleich der abgeleiteten Formeln mit der Erfahrung muss zeigen, inwieweit allein durch die Annahme einer Bewegung von Ionen + Elektronen der beobachtete Materialtransport in Anlaufschichten quantitativ erfasst werden kann, oder ob darüber hinaus noch eine gesonderte

[1]) K. FISCHBECK, Z. Metallk. **24**, 313. 1932 (Vortragsreferat). [2]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem., erscheint demnächst. [3]) Vgl. hierzu C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, Teil 1, S. 383ff., Leipzig 1932. [4]) Vgl. hierzu K. FISCHBECK, loc. cit.

Diffusion von neutralen Atomen des Metalls oder des Metalloids angenommen werden muss.

Der unmittelbare Nachweis von gleichzeitig vorhandener Ionen- und Elektronenleitfähigkeit ist allerdings bisher nur in wenigen Fällen möglich gewesen (β-Ag_2S, β-Ag_2Se, β-Ag_2Te, $CuCl$, γ-$CuBr$, γ-CuJ)[1], weil im allgemeinen beide Anteile grössenordnungsmässig so verschieden sind, dass sich jeweils der geringere Anteil dem experimentellen Nachweis entzieht. So wird z. B. für die Silberhalogenide praktisch ausschliesslich Kationenleitung festgestellt; d. h. Elektronenleitung ist zu weniger als etwa 0·1 % anzunehmen. Es kann aber gezeigt werden, dass in diesen und anderen Fällen ein Elektronenleitvermögen unterhalb dieser Grenze noch hinreicht, um die Grösse der Anlaufgeschwindigkeit im Sinne einer Wanderung von Kationen + Elektronen zu deuten. Es wird vermutet, dass allgemein in Leitern mit überwiegender Kationenleitung die Diffusion beim Anlaufvorgang als Wanderung von Kationen + Elektronen aufzufassen ist. Umgekehrt wäre bei überwiegender Anionenleitung eine Wanderung von Anionen und Elektronen in entgegengesetzten Richtungen anzunehmen.

2. Ableitung einer Gleichung zur Berechnung der Anlaufgeschwindigkeit aus Affinität, elektrischem Leitvermögen und Überführungszahlen.

Damit überhaupt eine Diffusion innerhalb der Anlaufschicht möglich ist, müssen Konzentrationsunterschiede vorhanden sein. Die Phase der betreffenden Verbindung aus Metall und Metalloid ist prinzipiell nicht genau stöchiometrisch zusammengesetzt, sondern besitzt ein gewisses Lösungsvermögen für die Komponenten[2]. Die Variationsbreite der Zusammensetzung liegt allerdings in vielen Fällen unterhalb der heute erreichten Messgenauigkeit. Infolgedessen ist es wesentlich, in den abzuleitenden Formeln das Konzentrationsgefälle durch das zugehörige Gefälle der Aktivitäten bzw. der chemischen Potentiale zu ersetzen; letztere Grössen sind unmittelbar der Messung zugänglich.

Die Verbindung in der Anlaufschicht sei im wesentlichen aus Kationen des Metalls (Komponente 1) mit der Wertigkeit z_1 (positiv) und Anionen des Metalloids (Komponente 2) mit der Wertigkeit z_2 (negativ)

---

[1]) Vgl. C. Tubandt, loc. cit., S. 393. [2]) Vgl. hierzu F. G. Hüttig, Hochschulwissen 4, 261, 317, 365. 1927. C. Wagner und W. Schottky, Z. physikal. Ch. (B) 11, 163. 1930.

aufgebaut. Bei stöchiometrischer Zusammensetzung verhalten sich die Molzahlen der beiden Ionenarten (n_1 und n_2) umgekehrt wie die Absolutgrössen der Wertigkeiten

$$n_1 : n_2 = |z_2| : |z_1| . \tag{1}$$

Bei einem Überschuss an Metall sind mehr Kationen sowie eine entsprechende Menge Elektronen als dritte Komponente 3 vorhanden (Wertigkeit $z_3 = -1$). Bei geringerem Gehalt an Metall fehlt eine entsprechende Menge von Kationen + Elektronen. Im Sinne der Komponentendarstellung ist die Elektronenkonzentration in letzterem Falle negativ zu rechnen. Allgemein muss natürlich die Elektroneutralität erfüllt sein (n_3 = Molzahl der Elektronen):

$$n_1 \cdot |z_1| = n_2 \cdot |z_2| + n_3. \tag{2}$$

Bei Annahme unabhängiger Wanderungen der einzelnen Ionen und Elektronen[1]) kann die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\mathfrak{w}_i$ der Komponente i ($i = 1$, 2 oder 3) in Richtung der ξ-Achse als Superposition der Wirkungen von Kräften und Konzentrationsgefälle (reine Diffusion) aufgefasst werden. Letzterer Anteil sei mit $\mathfrak{w}_i^D$ bezeichnet. Die Kräfte werden zweckmässig gegliedert in die Wirkung des elektrischen Potentialgefälls $\frac{d\varphi}{d\xi}$ (Elementarladung ε) und sonstige äussere Kräfte K_i. Die Summe der Kräfte pro Volumelement soll gleich Null sein, damit kein Druckgefälle auftritt. Der den Kräften entsprechende Anteil der Wanderungsgeschwindigkeit wird durch Multiplikation der Kraft mit der Beweglichkeit B_i erhalten. Als Beweglichkeit wird die stationäre Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft 1 pro Ion bezeichnet.

Alsdann gilt für die gesamte mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Komponente i:

$$\mathfrak{w}_i = \mathfrak{w}_i^D + B_i \cdot \left(- z_i \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} + K_i \right) \cdot \tag{3}$$

Eine örtliche Differenz der Konzentrationen bzw. der chemischen Potentiale μ_i kann im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht nur bestehen, wenn die äusseren Kräfte nicht verschwinden. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten (N = LOSCHMIDTsche Zahl)[2]):

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi} - K_i = 0. \tag{4}$$

---

[1]) Vgl. hierzu C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 139. 1930, insbesondere Abschn. 2g. [2]) Vgl. z. B. K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik **9**, 76f. 1920. — Zur thermodynamischen Behandlung von Systemen mit elektrisch geladenen Komponenten vgl. u. a. W. SCHOTTKY und H. ROTHE, Handbuch der Experimentalphysik,

Im Gleichgewicht muss aber auch die gesamte Wanderungsgeschwindigkeit $\mathfrak{w}_i = 0$ sein. Durch Vergleich von (3) und (4) folgt für den allein durch Konzentrationsgefälle bedingten Anteil der Wanderungsgeschwindigkeiten[1]):

$$\mathfrak{w}_i^D = -\frac{B_i}{N} \cdot \frac{d\mu_i}{d\xi}. \tag{5}$$

Da beim Anlaufvorgang äussere Kräfte nicht vorhanden sind, ist in (4) $K_i = 0$ zu setzen. Aus (3) und (5) folgt:

$$\mathfrak{w}_i = -B_i \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi}\right). \tag{6}$$

Aus der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit ist die durch einen Querschnitt q transportierte Menge $\mathfrak{N}_i$ pro Zeiteinheit zu berechnen. Diese ist gleich der Stoffmenge, die in einem Prisma von der Grundfläche q und der Höhe $\mathfrak{w}_i$ enthalten ist. Die transportierten Mengen sollen in Äquivalenten pro Sekunde gerechnet werden; entsprechend sind dann auch die Konzentrationen c_i in Äquivalenten pro Kubikzentimeter zu rechnen[2]):

$$\mathfrak{N}_i = c_i \cdot q \cdot \mathfrak{w}_i = -q \cdot B_i \cdot c_i \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi}\right). \tag{7}$$

Das Produkt der Konzentration c_i und der Beweglichkeit B_i kann aus den Vorgängen bei der elektrischen Leitung unmittelbar erhalten werden. Bei einer normalen Elektrolyse ist kein Konzentrationsgefälle vorhanden, also $\frac{d\mu_i}{d\xi} = 0$:

$$|\mathfrak{N}_i|^{(\text{Elektrolyse})} = q \cdot B_i \cdot c_i \cdot |z_i| \cdot \varepsilon \cdot \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|. \tag{8}$$

Andererseits lässt sich die Stromstärke J (in Ampere) auf Grund des spez. elektrischen Leitvermögens $\varkappa$ (in $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) berechnen.

Bd. XIII, Teil 2, S. 1ff., Leipzig 1928. E. Lange und K. P. Miščenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. — Man beachte, dass die Gibbsschen chemischen Potentiale μ_i der Komponente i lediglich Funktion der Zusammensetzung (sowie von Temperatur und Druck) sind.

[1]) Vorstehende Ableitung entspricht dem bereits früher von A. Einstein (Ann. Physik (4) **17**, 549. 1905) für Lösungen benutzten Rechenverfahren.

[2]) Sofern μ_i dem Ansatz ideal verdünnter Lösungen entsprechen würde ($\mu_i = \text{const.} + RT \cdot \ln c_i$), ergibt sich ohne weiteres das gewöhnliche Diffusionsgesetz:

$$\mathfrak{N}_i = -q \cdot B_i \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{dc_i}{d\xi} - q \cdot c_i \cdot B_i \cdot z_i \varepsilon \cdot \frac{d\varphi}{d\xi} = -q \cdot D_i \cdot \frac{dc_i}{d\xi} - q \cdot c_i \cdot B_i \cdot z_i \varepsilon \cdot \frac{d\varphi}{d\xi}.$$

Der Diffusionskoeffizient D_i ist also mit der Beweglichkeit B_i gemäss der Nernst-Einsteinschen Beziehung verknüpft:

$$D_i = \frac{RT}{N} \cdot B_i.$$

Die Feldstärke $\frac{d\varphi}{d\xi}$ in absoluten Einheiten entspricht einer solchen von $300 \cdot \frac{d\varphi}{d\xi}$ in Volt/cm. Folglich gilt:

$$J = q \cdot \varkappa \cdot 300 \cdot \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|.$$

Der gesamte Ladungstransport (Ionen + Elektronen) in Äquivalenten pro Sekunde wird durch Division der Stromstärke durch das elektrochemische Äquivalent erhalten, beträgt also $\frac{J}{96500}$. Die einzelnen Komponenten sind hieran im Verhältnis der Überführungszahlen $\mathfrak{n}_i$ beteiligt. Also gilt:

$$|\mathfrak{N}_i| = \mathfrak{n}_i \cdot \frac{J}{96500} = \frac{300}{96500} \cdot q \cdot \mathfrak{n}_i \cdot \varkappa \cdot \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|. \tag{9}$$

Durch Vergleich von (8) und (9) folgt:

$$B_i \cdot c_i = \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_i \cdot \varkappa}{|z_i| \cdot \varepsilon}. \tag{10}$$

Einführung in (7) ergibt für $i = 1$, 2 und 3:

$$\mathfrak{N}_1 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_1 \cdot \varkappa}{|z_1| \cdot \varepsilon \cdot N} \cdot \left(-\frac{d\mu_1}{d\xi} - z_1 N \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi}\right), \tag{11a}$$

$$\mathfrak{N}_2 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_2 \cdot \varkappa}{|z_2| \cdot \varepsilon \cdot N} \cdot \left(-\frac{d\mu_2}{d\xi} - z_2 N \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi}\right), \tag{11b}$$

$$\mathfrak{N}_3 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{|z_3| \cdot \varepsilon \cdot N} \cdot \left(-\frac{d\mu_3}{d\xi} - z_3 N \varepsilon \frac{d\varphi}{d\xi}\right). \tag{11c}$$

Diese Gleichungen gelten zunächst ganz allgemein. Speziell beim Anlaufvorgang muss die Summe der durch den Querschnitt q transportierten positiven Ladungen gleich der entsprechenden Summe der negativen Ladungen sein:

$$\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2 + \mathfrak{N}_3. \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (11a) bis (11c) ist die experimentell nicht fassbare Grösse $\frac{d\varphi}{d\xi}$ zu eliminieren. Von Gleichung (11a) wird (11b) und (11c) subtrahiert. Dann ist die linke Seite gemäss (12) gleich Null. Auflösung nach $\frac{d\varphi}{d\xi}$ ergibt:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \left(-\frac{\mathfrak{n}_1}{|z_1|} \cdot \frac{d\mu_1}{d\xi} + \frac{\mathfrak{n}_2}{|z_2|} \cdot \frac{d\mu_2}{d\xi} + \frac{\mathfrak{n}_3}{|z_3|} \cdot \frac{d\mu_3}{d\xi}\right). \tag{13}$$

Da ferner:

1 Metallkation + $|z_1|$ Elektronen = 1 Metallatom (14a)

und 1 Metalloidanion = 1 Metalloidatom + $|z_2|$ Elektronen (14b)

gelten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_1 + |z_1| \cdot \mu_3 = \mu_{Me}, \tag{15a}$$

$$\mu_2 = \mu_X + |z_2| \cdot \mu_3. \tag{15b}$$

Hierin bedeuten die Grössen μ_{Me} und μ_X die chemischen Potentiale des neutralen Metalls *Me* und des neutralen Metalloids *X*. Diese Grössen sind durch die DUHEM-MARGULESsche Gleichung miteinander verknüpft:

$$n_{Me} d\mu_{Me} + n_X d\mu_X = 0. \tag{16a}$$

Die Molzahlen von Metall und Metalloid (n_{Me} und n_X) verhalten sich aber bei geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung nahezu umgekehrt wie die Absolutzahlen der Wertigkeiten [Gleichung (1)]. Also gilt:

$$d\mu_X \cong - \left| \frac{z_2}{z_1} \right| \cdot d\mu_{Me}. \tag{16b}$$

Einführung von (13), (15a) und (15b) sowie (16b) in (11a) bis (11c) ergibt:

$$\mathfrak{N}_1 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_1 \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{N\varepsilon} \cdot \left(- \frac{1}{|z_1|} \cdot \frac{d\mu_{Me}}{d\xi} \right), \tag{17a}$$

$$\mathfrak{N}_2 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{\mathfrak{n}_2 \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{N\varepsilon} \cdot \frac{1}{|z_1|} \cdot \frac{d\mu_{Me}}{d\xi}, \tag{17b}$$

$$\mathfrak{N}_3 = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{N\varepsilon} \cdot \left(- \frac{1}{|z_1|} \cdot \frac{d\mu_{Me}}{d\xi} \right). \tag{17c}$$

Die Gesamtanlaufgeschwindigkeit = Zunahme der Verbindung in der Anlaufschicht in Äquivalenten $\tilde{n}$ pro Sekunde (t) ergibt sich zu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\tilde{n}}{dt} &= |\mathfrak{N}_1| + |\mathfrak{N}_2| = |\mathfrak{N}_3| = q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{N\varepsilon} \cdot \frac{1}{|z_1|} \cdot \left| \frac{d\mu_{Me}}{d\xi} \right| \\ &= q \cdot \frac{300}{96500} \cdot \frac{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}{N\varepsilon} \cdot \frac{1}{|z_2|} \cdot \left| \frac{d\mu_X}{d\xi} \right|. \end{aligned} \right\} \tag{18}$$

Die Überführungszahlen für Kation und Anion $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ brauchen also einzeln nicht bekannt zu sein, sondern nur ihre Summe, d. h. der elektrolytische Anteil des Leitvermögens. Man beachte ferner, dass in dem Produkt $(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3$ der Leitfähigkeitsanteil der Ionen und der Elektronen völlig symmetrisch eingeht, da nach den qualitativen Vorstellungen des Abschn. 1 für den Anlaufvorgang in jedem Falle sowohl eine Wanderung von Ionen als auch von Elektronen erfolgen muss.

Leitvermögen $\varkappa$ und Überführungszahlen $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$ und $\mathfrak{n}_3$ sind im allgemeinen[1]) noch Funktion der Zusammensetzung bzw. der chemischen

[1]) Vgl. die Übersicht bei C. TUBANDT, loc. cit., S. 446 bis 452. So nimmt z. B. das elektrische Leitvermögen von Kupferjodür mit steigendem Joddampfdruck erheblich zu, ebenso bei Kupferoxydul mit steigendem Sauerstoffdruck. Bei Schwefelsilber sinkt die elektrische Leitfähigkeit bei zunehmendem Schwefeldampfdruck. Ferner zeigen Kupferhalogenide bei sehr kleinen Halogendampfdrucken überwiegende Ionenleitung, bei grossen Halogendampfdrucken überwiegende Elektronenleitung.

Potentiale μ_{Me} oder μ_X. Dementsprechend ist auch kein konstantes Gefälle des chemischen Potentials in der Anlaufschicht vorhanden. Die durch die Anlaufschicht pro Sekunde transportierte Stoffmenge hängt für einen gegebenen Zeitpunkt nicht vom Abstand ξ von der Grenzfläche Metall—Anlaufschicht ab. Somit ist nach Gleichung (18), das Gefälle des chemischen Potentials umgekehrt proportional einer als Leitfähigkeitsfaktor zu bezeichnenden Grösse:

$$\left|\frac{d\mu_{Me}}{d\xi}\right| = \frac{\text{const}}{(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa}. \tag{19}$$

In Bereichen mit relativ grossen Leitfähigkeitsfaktoren, ist also das Gefälle von μ_{Me} relativ klein; dieses Gebiet ist für die beobachtbare Anlaufgeschwindigkeit in erster Linie massgebend. In μ_{Me}-Bereichen mit kleinem Leitfähigkeitsfaktor ist das Gefälle von μ_{Me} sehr steil, sodass auch dort $|\mathfrak{N}_1| + |\mathfrak{N}_2|$ den gleichen Wert wie an den übrigen Stellen der Anlaufschicht hat.

Wir multiplizieren weiterhin beide Seiten der Gleichung (18) mit dem Wegelement $d\xi$ und integrieren. Wegen der Unabhängigkeit von $|\mathfrak{N}_1| + |\mathfrak{N}_2|$ von ξ steht auf der linken Seite einfach das Integral über $d\xi$, d. h. die Dicke der Anlaufschicht $\Delta\xi$. Auf der rechten Seite sind für die Grenzen der Integration die chemischen Potentiale auf der Innen- und Aussenseite der Anlaufschicht zu setzen ($\mu_{Me}^{(i)}$ und $\mu_{Me}^{(a)}$ bzw. $\mu_X^{(i)}$ und $\mu_X^{(a)}$). Nach Division mit $\Delta\xi$ wird erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\tilde{n}}{dt} &= \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{\frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \int_{\mu_{Me}^{(a)}}^{\mu_{Me}^{(i)}} (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa \cdot \frac{d\mu_{Me}}{|z_1|}\right\} \\ &= \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \left\{\frac{300}{96500} \cdot \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \int_{\mu_X^{(i)}}^{\mu_X^{(a)}} (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2) \cdot \mathfrak{n}_3 \cdot \varkappa \cdot \frac{d\mu_X}{|z_2|}\right\} . \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Bei der Integration ist der Querschnitt q als konstant betrachtet worden, was z. B. auf der ebenen Oberfläche eines Bleches ohne weiteres der Fall ist. Bei einem Draht ist hingegen der Querschnitt der Anlaufschicht innen kleiner als aussen; in diesem Falle wäre q unter das Integral zu setzen.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Überführungszahlen von den chemischen Potentialen ist zur Zeit allerdings nur in den wenigsten Fällen anzugeben. Infolgedessen muss man sich mit entsprechenden Näherungsannahmen begnügen. Als einfachstes Verfahren werden Mittelwerte für Leitfähigkeit und Überführungszahlen ($\tilde{\varkappa}$ und $\bar{\mathfrak{n}}_1$, $\bar{\mathfrak{n}}_2$, $\bar{\mathfrak{n}}_3$) benutzt:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}}{dt} &= \frac{q}{\Delta\xi}\cdot\left\{\frac{300}{96500}\cdot\frac{(\bar{\mathfrak{n}}_1+\bar{\mathfrak{n}}_2)\cdot\bar{\mathfrak{n}}_3\cdot\bar{\varkappa}}{N\varepsilon}\cdot\frac{\mu_{Me}^{(i)}-\mu_{Me}^{(a)}}{|z_1|}\right\} \\ &= \frac{q}{\Delta\xi}\cdot\left\{\frac{300}{96500}\cdot\frac{(\bar{\mathfrak{n}}_1+\bar{\mathfrak{n}}_2)\cdot\bar{\mathfrak{n}}_3\cdot\bar{\varkappa}}{N\varepsilon}\cdot\frac{\mu_{X}^{(a)}-\mu_{X}^{(i)}}{|z_2|}\right\}. \end{aligned} \tag{21}$$

Die Grösse:

$$\frac{\mu_{Me}^{(i)}-\mu_{Me}^{(a)}}{|z_1|}=\frac{\mu_{X}^{(a)}-\mu_{X}^{(i)}}{|z_2|}$$

ist gleich der Affinität der Reaktion pro Äquivalent. Diese ist gleich der elektrischen Arbeit bei Betätigung einer entsprechenden galvanischen Kette zu setzen, also bei reiner Ionenleitung gleich $E_0 \cdot N\varepsilon$ (E_0 die EMK in absoluten elektrostatischen Einheiten). Wird die EMK in Volt gerechnet, so gilt:

$$E_0(\text{Volt}) = 300\cdot E_0 = \frac{300}{N\varepsilon}\cdot\frac{\mu_{Me}^{(i)}-\mu_{Me}^{(a)}}{|z_1|}. \tag{22}$$

Gleichung (21) lässt sich daher auch in folgender Form schreiben:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{q}{\Delta\xi}\cdot\left\{\frac{(\bar{\mathfrak{n}}_1+\bar{\mathfrak{n}}_2)\cdot\bar{\mathfrak{n}}_3\cdot\bar{\varkappa}}{96500}\cdot E_0\,(\text{Volt})\right\}. \tag{23}$$

Der in geschwungenen Klammern {...} stehende Faktor in Gleichung (20), (21) bzw. (23) ist bei vorgegebenen äusseren Bedingungen (z. B. Partialdruck der Komponente X) zeitlich konstant und wird daher als (rationelle) Anlaufkonstante (Symbol k) bezeichnet:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{q}{\Delta\xi}\cdot k. \tag{24}$$

Unter den Vereinfachungen von Gleichung (23) gilt somit:

$$k = \frac{(\bar{\mathfrak{n}}_1+\bar{\mathfrak{n}}_2)\cdot\bar{\mathfrak{n}}_3\cdot\bar{\varkappa}}{96500}\cdot E_0\,(\text{Volt}). \tag{25}$$

3. Formeln für die Auswertung von Anlaufversuchen.

Zur praktischen Untersuchung des Anlaufvorgangs sind besonders drei Verfahren entwickelt worden.

a) Die Schichtdicke wird auf Grund der Anlauffarben als Funktion der Zeit bestimmt (G. TAMMANN[1]). Die zeitliche Zunahme der Schichtdicke $\Delta\xi$ ist umgekehrt proportional der schon vorhandenen Schichtdicke, wie aus den Gleichungen des vorigen Abschnitts abzuleiten ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die (praktische) Anlaufkonstante k':

$$\frac{d(\Delta\xi)}{dt} = \frac{k'}{\Delta\xi}. \tag{26a}$$

[1]) G. TAMMANN, loc. cit.

Durch Integration folgte die zur Berechnung von k' wichtige Formel:

$$\frac{(\Delta\xi)^2}{t} = 2k'. \tag{26b}$$

Zur theoretischen Auswertung ist die praktische Anlaufkonstante k' auf die rationelle Anlaufkonstante k umzurechnen. Das Produkt aus Schichtdicke $\Delta\xi$ (in Zentimeter) und Oberfläche q (in Quadratzentimeter) gibt das Gesamtvolumen der Anlaufschicht. Durch Division mit dem Äquivalentvolumen $\tilde{v}$ (= Äquivalentgewicht : Dichte) erhalten wir die Äquivalentzahl $\tilde{n}$:

$$\tilde{n} = \frac{\Delta\xi \cdot q}{\tilde{v}}. \tag{27}$$

Durch Differentiation folgt weiter:

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = \frac{q}{\tilde{v}} \cdot \frac{d(\Delta\xi)}{dt}. \tag{28}$$

Aus (28) und (26a) folgt:

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = \frac{q}{\Delta\xi} \cdot \frac{k'}{\tilde{v}}. \tag{29}$$

Durch Vergleich von (29) mit (24) ergibt sich dann die Umrechnungsformel:

$$k = \frac{k'}{\tilde{v}}. \tag{30}$$

b) Wird ein Metallstück in einer Gasatmosphäre von Sauerstoff oder Halogen (Komponente X) erhitzt, so nimmt die Probe um das Gewicht der in der Anlaufschicht vorhandene Menge der Komponente X zu. Die Gewichtszunahme Δm ist unter andern von N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH[1]) und von W. FEITKNECHT[2]) zur Untersuchung des Anlaufvorgangs benutzt worden. Analog zu Gleichung (26) gilt:

$$\frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 = k''. \tag{31}$$

Die Gewichtszunahme Δm ist gleich dem Produkt aus Äquivalentzahl $\tilde{n}$ und Äquivalentgewicht der Komponente X (= Atomgewicht A_X : Wertigkeit $|z_2|$). Mit Gleichung (27) folgt weiter:

$$\Delta\xi = \frac{\tilde{n} \cdot \tilde{v}}{q} = \frac{\Delta m \cdot \tilde{v} \cdot |z_2|}{q \cdot A_X}. \tag{32}$$

Dieser Ausdruck ist in Gleichung (26b) einzusetzen:

$$\frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\Delta m}{q}\right)^2 \cdot \left(\frac{|z_2| \cdot \tilde{v}}{A_X}\right)^2 = 2k'. \tag{33}$$

---

[1]) N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, loc. cit. [2]) W. FEITKNECHT, loc. cit.

Durch Division von (31) und (33) folgt weiter:

$$k' = \frac{1}{2}\left(\frac{|z_2| \cdot \tilde{v}}{A_X}\right)^2 \cdot k''. \tag{34}$$

Aus (30) und (34) folgt schliesslich:

$$k = \frac{1}{2}\,\tilde{v} \cdot \left(\frac{|z_2|}{A_X}\right)^2 \cdot k''. \tag{35}$$

c) Wenn ein Metallblech mit zwei angeschweissten Platindrähten in Sauerstoff, Halogen oder dergleichen gebracht wird, so bleibt die Leitfähigkeit in Richtung der Blechebene zunächst metallisch, also sehr gross. Wenn alles Metall aufgezehrt ist, erfolgt eine plötzliche Widerstandszunahme entsprechend dem sehr viel geringeren Leitvermögen der Anlaufschicht. Die Bestimmung der Zeit τ, nach welcher der Widerstandssprung erfolgt, kann ebenfalls zur Ermittlung der Anlaufkonstante benutzt werden.

Wenn das Metallblech zu Versuchsbeginn in der Dicke l vorliegt, so ist nach vollzogener Reaktion die Dicke im Verhältnis der Äquivalentvolumnia gewachsen. Da der Anlaufvorgang von beiden Seiten erfolgt, ist maximale Schichtdicke der Anlaufschicht gleich der halben Blechdicke nach der Reaktion zu setzen. Wird das Äquivalentvolumen des Metalls mit $\tilde{v}_{Me}$, dasjenige der Anlaufschicht mit $\tilde{v}$ (ohne Index) bezeichnet, so gilt:

$$\Delta\xi = \frac{1}{2}\, l \cdot \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_{Me}}. \tag{36}$$

Dieser Ausdruck ist in (26b) einzuführen:

$$\frac{l^2}{4\tau} \cdot \left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_{Me}}\right)^2 = 2\,k'. \tag{37}$$

Aus (30) und (37) folgt:

$$k = \frac{1}{8} \cdot \frac{l^2}{\tau} \cdot \frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}_{Me})^2}. \tag{38}$$

4. Elektromotorische Kräfte in Anlaufschichten.

Gegeben sei eine Anlaufschicht gemäss Fig. 1 mit unangreifbaren Elektroden auf beiden Seiten. Die gesamte EMK zwischen beiden Elektroden setzt sich dann aus den beiden Potentialdifferenzen zwischen Elektrode und Anlaufschicht und dem Potentialabfall im Inneren der Anlaufschicht (Diffusionspotential) zusammen. Für letzteres (Innenseite i gegen Aussenseite a gerechnet) gilt auf Grund von Gleichung (13):

$$\Delta\varphi\,(\text{diff}) = \int_{(a)}^{(i)} \frac{d\varphi}{d\xi} \cdot d\xi = \frac{1}{N\varepsilon} \cdot \int_{(a)}^{(i)} \left(-\frac{\mathfrak{n}_1}{|z_1|} \cdot d\mu_1 + \frac{\mathfrak{n}_2}{|z_2|} \cdot d\mu_2 + \frac{\mathfrak{n}_3}{|z_3|} \cdot d\mu_3\right). \tag{39}$$

Für das Gleichgewicht zwischen Elektrode und Anlaufschicht gilt die allgemeine heterogene Gleichgewichtsbedingung[1]):

$$\mu_3 + z_3 N\varepsilon\varphi = \mu_3^E + z_3 N\varepsilon\varphi^E. \tag{40}$$

Hierin bedeutet μ_3^E das chemische Potential der Elektronen in der Elektrode, φ^E das zugehörige innere elektrische Potential. Die entsprechenden Grössen der Anlaufschicht sind ohne besonderen Phasenindex geschrieben, aber durch beigesetztes (i) und (a) für Innen- und Aussenseite unterschieden. Für die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Anlaufschicht (Innenseite) gilt somit:

$$\Delta\varphi(i) = -\frac{1}{z_3 N\varepsilon}\cdot(\mu_3^E - \mu_3^{(i)}). \tag{41}$$

Entsprechend gilt für die Potentialdifferenz zwischen der Anlaufschicht (Aussenseite) und der anderen Elektrode:

$$\Delta\varphi(a) = -\frac{1}{z_3 N\varepsilon}\cdot(\mu_3^{(a)} - \mu_3^E). \tag{42}$$

Die Summe $\Delta\varphi(i) + \Delta\varphi(\mathrm{diff}) + \Delta\varphi(a)$ ergibt die zwischen den beiden Elektroden messbare elektromotorische Kraft E. Der resultierende Ausdruck kann durch Einsetzen von $z_3 = -1$, $\mathfrak{n}_3 = 1 - \mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}_2$ und der Beziehungen (15a) und (15b) auf folgende Form gebracht werden:

$$E = \frac{1}{N\varepsilon}\cdot\int_{(a)}^{(i)}\left(-\frac{\mathfrak{n}_1}{|z_1|}\cdot d\mu_{Me} + \frac{\mathfrak{n}_2}{|z_2|}\cdot d\mu_X\right)\cdot \tag{43}$$

Mit (16b) und $N\varepsilon = F$ folgt:

$$E = -\frac{1}{F}\int_{(a)}^{(i)}(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2)\frac{d\mu_{Me}}{|z_1|} = -\frac{1}{F}\int_{(i)}^{(a)}(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2)\frac{d\mu_X}{|z_2|}. \tag{44}$$

Durch Division mit (22) folgt:

$$\frac{|E|}{E_0} = \frac{\int_{(a)}^{(i)}(\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2)\,d\mu_{Me}}{\mu_{Me}^{(i)} - \mu_{Me}^{(a)}} = \overline{\mathfrak{n}}_1 + \overline{\mathfrak{n}}_2. \tag{45}$$

Die Messung der EMK E gibt also direkt einen mittleren elektrolytischen Leitfähigkeitsanteil $\overline{\mathfrak{n}}_1 + \overline{\mathfrak{n}}_2$, wenn die EMK E_0 der entsprechenden Kette mit rein elektrolytischer Leitung anderweitig bekannt ist.

Weitere Einblicke in den Anlaufvorgang sind durch Potentialmessungen an Sonden möglich. Hierüber wird später berichtet werden.

---

[1]) Vgl. S. 25, Anm. 5.

5. Das System Silber—Schwefel.

Das System Silber—Schwefel scheint sich zu einer Prüfung der abgeleiteten Formeln besonders gut zu eignen, da sowohl β-Ag_2S (Modifikation unterhalb 179° C) wie auch das α-Ag_2S (Modifikation oberhalb 179° C) gemischtes Leitvermögen haben, d. h. Silberionen und Elektronen an der Stromleitung mit messbaren Bruchteilen beteiligt sind. Für β-Ag_2S wurde dies von C. TUBANDT, S. EGGERT und G. SCHIBBE[1]) nachgewiesen; für α-Ag_2S sei auf die nachstehende Arbeit und die dort zitierte Literatur verwiesen[2]).

Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen nach dem in Abschn. 3 unter c) angegebenen Verfahren ausgeführt, d. h. es wurden Silber-

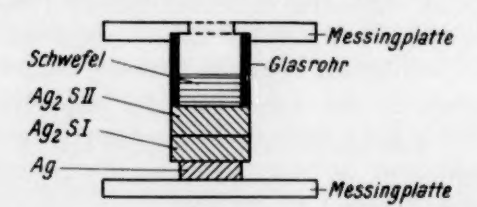


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Silber und Schwefel. Die obere und untere Messingplatte wurden durch drei Spiralfedern zusammengehalten, so dass das abgeschliffene Glasrohr auf den Silbersulfidzylindern und diese auf dem Silberzylinder fest aufsassen.

bleche in flüssigen Schwefel getaucht und die Zeit bestimmt, nach welcher der metallische Kontakt in der Blechebene unterbrochen wurde. Die entstandenen Ag_2S-Streifen in der Umgebung von flüssigem Schwefel haben jedoch eine wesentlich kleinere Leitfähigkeit als kompaktes Ag_2S und ferner eine erheblich höhere Dicke als sich nach dem Verhältnis der Äquivalentvolumina aus Formel (36) in Abschn. 3 ergibt. Infolgedessen kann eine Übereinstimmung mit den theoretischen Formeln des Abschn. 2 nicht erwartet werden.

Weitere Versuche wurden nach dem Vorbild der TUBANDTschen Methodik bei Überführungsversuchen usw. mit Ag_2S-Zylindern[3]) in der

---

[1]) C. TUBANDT, S. EGGERT und G. SCHIBBE, Z. anorg. Ch. **117**, 1, 1929.
[2]) C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 42. 1933.
[3]) Das Silbersulfid wurde nach der Vorschrift von C. TUBANDT, S. EGGERT und G. SCHIBBE (loc. cit.) dargestellt. Zur Formung der Zylinder (5 mm Durchmesser) diente eine Pastillenpresse nach OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. Aufl., S. 345, Fig. 264, Leipzig 1925.

Anordnung nach Fig. 2 ausgeführt[1]). Der dort abgebildete Apparat wurde in einem Aluminiumblockofen eingesetzt und im Stickstoffstrom erhitzt. Durch Blindversuche wurde zunächst festgestellt, dass ohne Schwefel die einzelnen Zylinder praktisch gewichtskonstant bleiben. Bei Zugabe von Schwefel treten bei 220° C die in Tabelle 1 verzeichneten Gewichtsveränderungen auf. Aus der Gewichtsabnahme des Silberzylinders kann zunächst der Umsatz und damit nach Gleichung (24) die Anlaufkonstante k berechnet werden. Aus Tabelle 1 ist ferner zu ersehen, dass der untere Silbersulfidzylinder I sein Gewicht kaum ändert. Im wesentlichen wandert das Silber (= Silberionen + Elektronen) durch die Silbersulfidzylinder hindurch und es wächst ein deutlich sichtbarer Silbersulfidpfropf 1 bis 2 mm in das Glasrohr hinein. Da Schwefel bei 220° C schon einen merklichen Dampfdruck hat, erfolgt die Reaktion teilweise auch durch Diffusion von Schwefeldampf zu der Aussenseite der Ag_2S-Zylinder und des Ag-Zylinders, dessen Mantelseite leicht geschwärzt wurde. Durch derartige Nebenreaktionen ist wahrscheinlich die geringe Gewichtszunahme des Ag_2S-Zylinders I zu erklären.

Zur theoretischen Berechnung der Anlaufkonstante k ist Gleichung (25) zu benutzen. Für das Teilleitvermögen der Silberionen $\varkappa_{Ag^{\cdot}} = \mathfrak{n}_{Ag^{\cdot}} \cdot \varkappa$ wurde der Wert 0·8 bis 2 $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gesetzt, E_0 gleich 0·2 Volt sowie $\mathfrak{n}_{e'} \sim 1$[2]). Er ergibt sich:

$$k\,(\text{berechnet}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ bis } 4 \cdot 10^{-6} \text{ Äquivalente} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Tabelle 1. Anlaufversuche zum System Silber—Schwefel bei 220° C (Versuchsanordnung nach Fig. 2; wirksamer Querschnitt $q \sim 0{\cdot}12 \text{ cm}^2$).

Nr.	Versuchszeit in Sekunden	Gewichtsänderung (mg) der Zylinder			Höhe der Ag_2S-Zylinder in Zentimeter	Anlaufkonstante k
		Ag	Ag_2S I	Ag_2S II		
1	2	3	4	5	6	7
1	3600	− 108	+ 3	+ 117	0·61	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
2	3600	− 137	+ 1	> + 135	0·77	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
3	3600	− 84	+ 1	+ 96	0·65	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
4	3600	− 108	+ 2	+ 126	0·60	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
5	3600	− 121	+ 5	+ 131	0·58	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
					Mittelwert:	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und A. Neumann (loc. cit.) haben bei ihren Versuchen eine analoge Anordnung benutzt. [2]) C. Wagner, loc. cit.

In Anbetracht aller Unsicherheiten stimmt der experimentell gefundene Wert von etwa $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ hiermit genügend überein.

Versuche bei 170° C (β-Ag_2S) ergaben nur sehr kleine Umsätze. Gleichzeitig wurde gefunden, dass das Leitvermögen von Ag_2S-Pastillen wesentlich kleiner als der Wert für kompaktes Material ist. Wegen dieser Schwierigkeiten wurden die Versuche abgebrochen.

Auch für den umgekehrten Vorgang der Reduktion von Schwefelsilber kann ein analoger Mechanismus verwirklicht sein. Bei der sogenannten Haarsilberbildung ist nach H. W. Kohlschütter[1]) anzunehmen, dass irgendwo an der Oberfläche Schwefel entfernt wird. Entsprechend wird Silber frei, d. h. es wandern Silberionen + Elektronen weg, bis sie auf Silberkeime treffen und dort als kompaktes Silber angelagert werden. Liegt der Keim an der Oberfläche, so wird dieser nadelförmig nach aussen geschoben, da die Schwefelionen im Silbersulfid ein starres Gerüst bilden.

6. Das System Kupfer—Sauerstoff.

Wird Kupfer in einer Sauerstoffatmosphäre auf 1000° C erhitzt, so bildet sich bei Sauerstoffdrucken unterhalb 100 mm ausschliesslich Kupferoxydul. Der Anlaufvorgang ist unter anderen von W. Feitknecht[2]) nach der Wägungsmethode untersucht worden. Für die in Abschn. 3 unter b) in Gleichung (31) definierte Konstante k'' wird für 1000° C und 100 mm Sauerstoffdruck folgender Wert interpoliert:

$$k'' = 5 \cdot 10^{-6}\,(\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-2})^2 \cdot \mathrm{min}^{-1} \quad \text{oder} \quad 5 \cdot 10^{-8}\,(\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-2})^2 \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Hieraus berechnet sich mit Formel (35) die rationelle Anlaufkonstante k:

$$k\,(\text{experimentell}) = 7 \cdot 10^{-9}\ \text{Äquivalente} \cdot \mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Zur theoretischen Berechnung von k gemäss Formel (25) seien folgende Ergebnisse einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit von H. Dünwald und C. Wagner benutzt.

$$\left.\begin{aligned} n_{Cu^{\cdot}} &= 4 \cdot 10^{-4} \\ \varkappa &= 4{\cdot}8\ \mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1} \end{aligned}\right\} \text{Für 1000° C und 8 mm Sauerstoffdruck.}$$

Da die Leitfähigkeit und wahrscheinlich auch die Überführungszahl des Kupferions nur schwach vom Sauerstoffdruck abhängen, seien vorstehende Daten ohne weitere Umrechnung als Mittelwerte in Formel (25) benutzt.

---

[1]) H. W. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **38**, 345. 1932. [2]) W. Feitknecht, loc. cit.

Ferner hat W. D. TREADWELL[1]) die EMK der Kette

$$Ag(O_2) \mid \text{Borax} \mid \text{Borax}, Cu_2O \mid Cu$$

mit 760 mm Sauerstoffdruck zu 0·367 Volt bei 1000° C gemessen. Auf Grund der NERNSTschen Formel würde die EMK der gleichen Kette mit 100 mm Sauerstoffdruck nur 0·311 Volt betragen. Dieser Wert ist für E_0 einzusetzen. Somit ergibt Formel (25):

$$k(\text{berechnet}) \simeq 6 \cdot 10^{-9} \text{ Äquivalente} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Die Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem k-Wert ist in Anbetracht der Genauigkeit der Einzeldaten durchaus befriedigend.

7. Das System Silber—Halogen.

Wie schon im Abschn. 1 erwähnt, zeigen die Silberhalogenide praktisch ausschliesslich elektrolytische Leitung. Die Überführungszahl der Elektronen liegt unterhalb der Messgenauigkeit. Die Formeln (20), (21) und (23) sind also hier nicht zu einer Berechnung der Anlaufgeschwindigkeit zu benutzen, sondern unter den Voraussetzungen des Abschn. 1 kann vielmehr umgekehrt aus der bekannten Anlaufgeschwindigkeit eine mittlere Überführungszahl der Elektronen berechnet werden, die in der Tat, zum mindesten für höhere Temperaturen, sehr klein gegen Eins ist. Somit bestehen keine Gründe gegen die Annahme einer Wanderung von Silberionen + Elektronen beim Anlaufvorgang. Einzeldaten und weitere Aussagen über die Natur des Elektronen-Leitfähigkeitsanteils auf Grund der in Abschn. 4 erwähnten Potentialmessungen mit Sonden, sollen einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

8. Anlaufvorgänge und Fehlordnungstheorie.

Die Platzwechselvorgänge in kristallisierten Phasen, insbesondere auch in den Anlaufschichten, sind durch gewisse Fehlordnungserscheinungen bedingt. Für geordnete Mischphasen mit ungeladenen Bausteinen wurden Einzelformeln bereits früher entwickelt[2]). Für die vorstehend behandelten Anlaufvorgänge sind erhebliche Komplikationen dadurch gegeben, dass die Bausteine elektrisch geladen sind, also auch Fehlordnungszustände der Ladungsverteilung zu berücksichtigen sind, durch die erst die Elektronenleitung ermöglicht wird. Es erscheint daher einfacher, die Anlaufvorgänge aus den direkt messbaren Grössen:

---

[1]) W. D. TREADWELL, Z. Elektrochem. 22, 414. 1916. [2]) C. WAGNER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 177. 1931.

Leitfähigkeit, Überführungszahlen und Affinität zu berechnen. Erst in zweiter Linie ist dann nach dem Zusammenhang von Leitfähigkeit und Überführungszahlen mit Fehlordnungszuständen zu fragen. Diese Untersuchung bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

Zusammenfassung.

Bei der Reaktion von Metall mit Sauerstoff, Halogen, Schwefel oder dergleichen, ist in einer Reihe von Fällen die Diffusion in der Anlaufschicht zeitbestimmender Vorgang. Die Diffusion erfolgt zum mindesten teilweise durch Wanderung von Ionen und von Elektronen. Unter der Annahme, dass praktisch ausschliesslich Ionen + Elektronen an der Diffusion beteiligt sind, nicht aber neutrale Atome, kann die Anlaufgeschwindigkeit aus Affinität, Leitvermögen und Überführungszahlen der Ionen und Elektronen berechnet werden. Die abgeleiteten Formeln werden für die Systeme Silber—Schwefel und Kupfer—Sauerstoff bestätigt gefunden. Auch für das System Silber—Halogen ist eine solche Deutung möglich, zur Zeit aber nicht quantitativ beweisbar.

Jena, Physikal.-chem. Abteilung des chem. Laboratoriums der Universität.

Über die Natur des elektrischen Leitvermögens von α-Silbersulfid.

Von

Carl Wagner.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 33.)

Eine einheitliche Deutung aller bisherigen Beobachtungen an α-Schwefelsilber ist möglich, wenn man annimmt, dass überwiegend Elektronenleitung vorhanden ist und der Leitfähigkeitsanteil der Silberionen relativ klein ist.

1. Problemstellung.

Zur Berechnung der Platzwechselkonstanten von Ionen in festen Salzen sind zwei verschiedene Methoden angegeben worden, die nach eingehender Prüfung von C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost[1]) im allgemeinen befriedigend übereinstimmen. Die zwei Methoden basieren auf folgenden Messungen:

a) Leitfähigkeit und Überführungszahl des reinen Salzes.

b) Diffusion eines Zusatzions als Indicator und Bestimmung des Verhältnisses der Ionenbeweglichkeiten aus Überführungsversuchen.

Beide Methoden führen für die Beweglichkeit von $Cu^{\cdot}$ in γ-CuJ, $Ag^{\cdot}$ in α-AgJ und $Ag^{\cdot}$ in $AgCl$ zu annähernd übereinstimmenden Ergebnissen. Bei α-Schwefelsilber (Modifikation oberhalb 179° C) ergeben sich hingegen grössenordnungsmässige Unterschiede, worauf neuerdings C. Tubandt und H. Reinhold[2]) nachdrücklich hingewiesen haben. Das spezifische elektrische Leitvermögen $\varkappa$ für schwefelfreies α-Ag_2S wird zu etwa 500 bis 800 $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ angegeben[3]), die Überführungszahl des Silberions zu 1·00[4]). Daraus berechnet sich die Selbstdiffusionskonstante des Silberions nach Methode a) zu:

$$[D_{Ag^{\cdot}}]^{(a)} \cong 400 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec für } 200^{\circ} \text{ C}. \tag{1a}$$

[1]) C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. physikal. Ch. **129**, 69. 1927. Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928. [2]) C. Tubandt und H. Reinhold, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 874. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 589. 1931. Vgl. auch W. Jost, Diss., Halle a. S. 1926. [3]) K. Baedecker, Ann. Physik (4) **22**, 449. 1907. F. Klaiber, Ann. Physik (5) **3**, 229. 1929. C. Tubandt und H. Reinhold, loc. cit. W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 129. 1932. [4]) C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe, Z. anorg. Ch. **117**, 1. 1921. C. Tubandt und H. Reinhold, Z. anorg. Ch. **160**, 222. 1927. F. Klaiber, loc. cit. W. Jost, loc. cit.

Bei Diffusionsversuchen mit Cu_2S als Zusatz wird für die Fremddiffusionskonstante von C. TUBANDT und H. REINHOLD[1]) der Wert $0{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec, von W. JOST und H. RÜTER[2]) etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec gefunden. Da die Ionenbeweglichkeiten von $Ag^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$ nach Überführungsversuchen sich ungefähr wie 1·5:1 verhalten, folgt für die Selbstdiffusionskonstante des $Ag^{\cdot}$ nach Methode b):

$$[D_{Ag^{\cdot}}]^{(b)} = 0{\cdot}6 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 1{\cdot}5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec für } 200^\circ \text{ C.} \quad (1b)$$

Die Diskrepanz ist zunächst durchaus unverständlich, da allenfalls der nach Methode b) berechnete Wert grösser als der Wert nach a) sein könnte, wenn nämlich die notwendige Voraussetzung, unabhängige Wanderung der einzelnen Ionen, bei den Diffusionsversuchen nicht erfüllt wäre[3]).

Diese Diskrepanz wiegt um so schwerer, als die nach a) berechnete Selbstdiffusionskonstante bzw. die zugehörige Ionenbeweglichkeit die an anderen festen und sogar geschmolzenen Salzen gefundenen Werte um mehr als 2 Zehnerpotenzen übersteigt, worauf F. KLAIBER[4]) im Anschluss an die von ihm gefundenen hohen Leitfähigkeitswerte erstmalig hingewiesen hat. Auch die auf Grund theoretischer Überlegungen gefundene obere Grenze wird überschritten[5]).

Weiterhin spricht der von F. KLAIBER gemessene HALL-Effekt für einen erheblichen Elektronenleitungsanteil, dem die Überführungsmessungen jedoch scheinbar entgegenstehen.

Nachfolgend soll eine einheitliche Deutung der bisherigen Beobachtungen gegeben werden.

2. Einheitliche Deutung der bisherigen Beobachtungen.

Im folgenden soll angenommen werden, dass der nach Methode b) berechnete Wert der Selbstdiffusionskonstante grössenordnungsmässig richtig ist. Dann berechnet sich die auf Wanderung von Silberionen beruhende Teilleitfähigkeit $\varkappa_{Ag^{\cdot}}$ zu:

$$\varkappa_{Ag^{\cdot}} = 0{\cdot}8 \text{ bis } 2{\cdot}0 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}. \quad (2)$$

Der Leitfähigkeitsanteil der Schwefelionen ist sicher so klein[6]), dass er ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Da die gesamte Leitfähigkeit $\varkappa$ etwa 500 Ohm^{-1} · cm^{-1} beträgt, muss der Rest auf Elektronenleitfähigkeit zurückgeführt werden. Aus Gleichung (2) und

---

[1]) C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, loc. cit. [2]) W. JOST und H. RÜTER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 48. 1933. [3]) C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 139. 1930. [4]) F. KLAIBER, loc. cit. [5]) W. JOST, loc. cit. [6]) H. BRAUNE und O. KAHN, Z. Elektrochem. **31**, 576. 1925.

Gleichung (3) folgt dann für den relativen Leitfähigkeitsanteil $\mathfrak{n}_{Ag^{\cdot}}$ (Überführungszahl) des Silberions im schwefelarmen Silbersulfid:

$$\mathfrak{n}_{Ag^{\cdot}} = \frac{\varkappa_{Ag^{\cdot}}}{\varkappa} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ bis } 4 \cdot 10^{-3}. \tag{3}$$

Die Gesamtleitfähigkeit von α-Ag_2S wird durch eine geringe Menge überschüssigen Schwefels wesentlich herabgesetzt[1]).

Auf Grund theoretischer Überlegungen[2]) ist es wahrscheinlich, dass das Ionenleitvermögen durch überschüssigen Schwefel nicht wesentlich beeinflusst wird, sondern nur das Elektronenleitvermögen. Bei einer Gesamtleitfähigkeit $\varkappa' \simeq 100 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für Silbersulfid im Gleichgewicht mit Schwefel ergibt sich dann die entsprechende Überführungszahl zu:

$$\mathfrak{n}'_{Ag^{\cdot}} = \frac{\varkappa_{Ag^{\cdot}}}{\varkappa'} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ bis } 2 \cdot 10^{-2}. \tag{4}$$

Hiernach wäre also α-Schwefelsilber zum überwiegenden Teil als Elektronenleiter anzusehen. Die Teilleitfähigkeit der Silberionen ist zwar, absolut genommen, ziemlich gross, jedoch relativ zum Gesamtleitvermögen nur klein.

Die vorstehende Annahme eines erheblichen Elektronenleitfähigkeitsanteils wird auch durch den von F. Klaiber[3]) gemessenen Hall-Effekt bestätigt, der nicht durch reine Ionenleitfähigkeit erklärt werden kann.

Vorstehende Überlegungen stehen scheinbar mit den Angaben über die exakte Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes in Widerspruch. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der üblichen Versuchsanordnung auch mit den in Gleichung (3) und (4) enthaltenen Annahmen in Einklang gebracht werden kann.

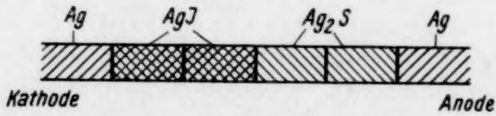


Fig. 1. Schematische Versuchsanordnung für Überführungsmessungen an α-Ag_2S nach C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe.

Die Überführungsversuche sind sämtlich in der Anordnung nach Fig. 1 ausgeführt worden. Die α-AgJ-Zylinder auf der Kathodenseite dienen dazu, die Ausbildung von Silberfäden zu verhindern. Aus Silberjodid findet die Metallabscheidung in kompakter Form statt.

[1]) C. Tubandt und H. Reinhold, loc. cit. [2]) C. Wagner, Z. physikal. Ch., erscheint später. [3]) F. Klaiber, loc. cit.

Nach der Elektrolyse hat die Kathode (+ benachbarter α-AgJ-Zylinder) um das Gewicht des im Silbercoulometer abgeschiedenen Silbers zugenommen, die übrigen α-AgJ- und α-Ag_2S-Zylinder sind konstant geblieben und die Silberanode hat entsprechend an Gewicht verloren.

Wenn die Überführungszahl der Silberionen tatsächlich klein gegen Eins ist, wie in Gleichung (3) bzw. (4) angenommen wird, tritt folgender Elektrolysenverlauf auf. Für je 1 Faraday wandert 1 Äquivalent Silberionen in den AgJ-Zylindern von rechts nach links und wird an der Kathode entladen. Durch die Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S wandert ebenfalls noch 1 Äquivalent Silberion. Da nun im Silbersulfid die Überführungszahl der Silberionen kleiner als Eins ist, wandern primär durch das Silbersulfid nur $\mathfrak{n}_{Ag^{\cdot}}$-Äquivalente Silberionen von rechts nach links und entsprechend $1-\mathfrak{n}_{Ag^{\cdot}}$-Äquivalente Elektronen von links nach rechts. An der Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S tritt also ein Defizit von Silberionen + Elektronen, d. h. von neutralem Silber auf. Eigentlich müsste also dort die entsprechende Menge Schwefel frei werden. Sowie aber der Silberanode Silbersulfid mit einem Überschuss an Schwefel gegenübersteht, setzt der in einer nachfolgenden Abhandlung[1]) näher untersuchte Anlaufvorgang als Sekundärprozess ein, d. h. es wandern Silberionen + Elektronen von der Silberanode zur Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S. Die maximale Transportgeschwindigkeit dieses Sekundärvorgangs wird erreicht, wenn an der Phasengrenzfläche das chemische Potential des Silbers so weit erniedrigt ist, dass tatsächlich elementarer Schwefel auftritt. Solange aber die Stromstärke unterhalb des Grenzwertes bleibt, ist das Faradaysche Gesetz scheinbar erfüllt, aber nur zu einem kleinen Bruchteil durch primäre Silberionenleitung zum restlichen Anteil aber durch Sekundärvorgänge, die dem Anlaufvorgang entsprechen.

Nach eigenen experimentellen Untersuchungen[2]) ist die Transportgeschwindigkeit des Anlaufvorgangs für 220° C etwa $1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ Äquivalente pro Quadratzentimeter und Sekunde bei 1 cm Schichtdicke des α-Ag_2S (allgemein ist die Anlaufgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Schichtdicke). Die entsprechende Stromdichte beträgt 0·16 Amp./cm². In dieser Grössenordnung sollte also die Grenzstromdichte für die scheinbare Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Versuchsanordnung mit etwa 1 cm² Querschnitt und 1 cm Schichtdicke nach Fig. 1 liegen. Die Versuche von W. Jost und H. Rüter[3])

[1]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933. [2]) C. Wagner, loc. cit.
[3]) W. Jost und H. Rüter, loc. cit.

zeigen, dass tatsächlich bei höherer Stromdichte die Gewichtsabnahme der Silberanode kleiner ist als dem FARADAYschen Gesetz entspricht. Gleichzeitig nehmen die Silbersulfidzylinder an Gewicht ab, da die an den Jodsilberzylinder abgegebene Silbermenge nur noch zum Teil ergänzt wird, und es findet sich in den Silbersulfidzylindern freier Schwefel.

3. Die EMK der Kette: *Pt* (Schwefel) | Ag_2S | *Ag*.

Der elektrolytische Anteil des Leitvermögens kann auch aus EMK unmittelbar ermittelt werden. Für die EMK E der Kette *Pt* (Schwefel) | Ag_2S | *Ag* ergibt die Theorie den Ausdruck[1]):

$$E = \overline{\mathfrak{n}}_{Ag^{\cdot}} \cdot E_0. \tag{5}$$

Hierin bedeutet $\overline{\mathfrak{n}}_{Ag^{\cdot}}$ den mittleren relativen Leitfähigkeitsanteil der Silberionen. Ferner ist E_0 die EMK bei vollkommener elektrolytischer Leitung, also der Quotient aus Affinität pro Äquivalent und Faraday.

Zur Messung der angegebenen Kette diente folgende Versuchsanordnung. An einen Silberdraht von 1·5 mm Durchmesser wurde ein Silberdraht von 0·3 mm Durchmesser angeschweisst und an letzteren ein Platindraht von 0·2 mm Durchmesser. Dieses Aggregat wurde in Schwefel von 220° C getaucht. Der dünne Silberdraht ist in weniger als 2 Minuten in α-Ag_2S umgewandelt, während der dicke Silberdraht erst langsam angegriffen wird. Letzterer sowie der Platindraht werden mit einer Kompensationsschaltung verbunden. Die EMK wurde zu 0·002 bis 0·005 Volt gefunden. Die Affinität für die Bildung von Schwefelsilber aus den Elementen wird bei Zimmertemperatur zu 9096 cal pro Mol, d. h. 4548 cal pro Äquivalent angegeben[2]), was einem $E_0 = 0{\cdot}2$ Volt entspricht. Für 220° C ist für E_0 ein Wert von gleicher Grössenordnung anzunehmen. Somit berechnet sich der mittlere elektrolytische Leitungsanteil zu 0·01 bis 0·03. Die Leitfähigkeit der α-Ag_2S-Drähte in der Umgebung von flüssigem Schwefel ist allerdings wesentlich geringer als diejenige von kompakten Proben, so dass die ermittelten Werte nicht ohne weiteres auf kompaktes Material übertragen werden können.

Weitere Messungen mit gepressten Silbersulfidzylindern wurden in einer anderen Versuchsanordnung nach Fig. 2 gemacht. Hier ergab sich $E = 0{\cdot}008$ bis 0·010 Volt, also der elektrolytische Leitungsanteil zu etwa 0·05.

---

[1]) C. WAGNER, loc. cit., Abschn. 4. [2]) M. WATANABE, Bl. Inst. phys. chem. Research Tokio (Abstracts) **2**, 85. 1929.

Der aus EMK abgeleitete elektrolytische Leitungsanteil ist ein Mittelwert für Silbersulfid im Gleichgewicht mit Silber und solches im Gleichgewicht mit Schwefel. Dieser Mittelwert fällt in die Grössenordnung der in Gleichung (3) und (4) berechneten Einzelwerte für schwefelarmes und schwefelhaltiges Silbersulfid. Die Übereinstimmung im einzelnen lässt allerdings noch zu wünschen übrig, besonders, da auch die Messwerte stark streuen; eine Erklärung hierfür kann zur Zeit nicht gegeben werden.

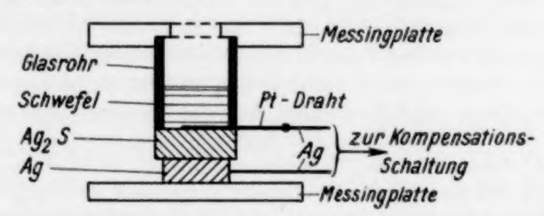


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Messung der elektromotorischen Kraft der Kette Pt (Schwefel) | Ag_2S | Ag. Die obere und untere Messingplatte wurden durch drei Spiralfedern zusammengehalten, so dass das abgeschliffene Glasrohr auf dem Silbersulfidzylinder fest aufsass.

Die Schwefelsilberkette wurde in der gleichen Versuchsanordnung auch bei tieferen Temperaturen mit β-Ag_2S untersucht. Bei 170° C ergab sich E zu 0·03 bis 0·07 Volt. Hieraus berechnet sich die mittlere Überführungszahl des Silberions zu 0·15 bis 0·35, also in gleicher Grössenordnung wie die früher von C. TUBANDT und Mitarbeitern[1]) direkt ermittelte Überführungszahl von 0·80 für Ag_2S im Gleichgewicht mit Silber. Die β-Ag_2S-Zylinder zeigten allerdings je nach Vorbehandlung recht verschiedene Leitfähigkeit. Die angeführten Messungen haben also nur informatorische Bedeutung.

[1]) Vgl. S. 44, Anm. 2.

Anmerkung bei der Korrektur: Herrn Dr. H. REINHOLD, Halle, verdanke ich den Hinweis, dass die elektromotorischen Kräfte der gemessenen Ketten gegenüber den in Gleichung (5) angegebenen Wert zu klein sein können, weil infolge des gleichzeitig verlaufenden Anlaufvorgangs ein Stoffumsatz an der Silberelektrode stattfindet, somit eine elektrochemische Polarisation vorliegen könnte. In diesem Falle würde die Grösse μ_{Ag} an der Grenzfläche Ag | Ag_2S in beiden Phasen wegen Ungleichheit verschieden sein können. Da das Ergebnis der Anlaufversuche mit α-Ag_2S annähernd den Forderungen der Theorie entspricht, scheint dieser Fehler allerdings nicht erheblich zu sein.

Jena, Physikal.-chem. Abteilung des chem. Laboratoriums der Universität.

Über die Leitfähigkeit des α-Schwefelsilbers. II.

Von

W. Jost[1]) und H. Rüter.

(Eingegangen am 27. 1. 33.)

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupferionen in α-Ag_2S in äusserst kleiner Konzentration wird gemessen; die Resultate weichen nicht in der Grössenordnung von den früher von Braune und Tubandt und Reinhold für höhere Konzentrationen erhaltenen ab. Bei dem Versuch, durch Überführungsmessungen die relative Beweglichkeit von Kupfer- und Silberionen zu ermitteln, traten Anomalien auf, die weiter auch an reinem Ag_2S beobachtet wurden: Das Faradaysche Gesetz gilt nicht mehr bei hohen Stromdichten. Die Beobachtungen lassen sich erklären durch C. Wagners Annahmen über den Leitungsmechanismus in Ag_2S und den Anlaufvorgang von Silber in Schwefeldampf. Danach hat α-Ag_2S überwiegend metallische Leitung und die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes in der üblichen Versuchsanordnung wird durch einen Sekundärvorgang bedingt.

Die in I[2]) mitgeteilten Versuche waren angestellt worden auf Grund folgender Überlegung: Die Leitfähigkeit des α-Ag_2S ist etwa 1000mal grösser als der Wert, den man aus der Diffusionsgeschwindigkeit von Kupferionen in Schwefelsilber unter plausiblen Voraussetzungen erhält; zudem ist diese Leitfähigkeit wesentlich grösser, als man, ebenfalls unter plausiblen Voraussetzungen, als Maximalwert elektrolytischer Leitfähigkeit berechnet. Daher wurde die Möglichkeit geprüft, ob die hohe an Ag_2S gefundene Leitfähigkeit vielleicht doch metallischer Natur sei, ob man unter den verschiedenen Bedingungen, unter denen man die Leitfähigkeit und die Überführungszahl bestimmt hatte, vielleicht zufällig im einen Falle die metallische Komponente, im anderen die elektrolytische erfasst hatte. Meine Versuche[2]) schienen gegen diese Deutung zu sprechen, doch machten sie eine Erklärung der Diskrepanz zwischen direkt gemessener und aus der Diffusion berechneter Leitfähigkeit möglich, die dahin ging, dass — immer unter der Voraussetzung, dass die direkt gefundene Leitfähigkeit elektrolytischer Natur ist — in Ag_2S-Cu_2S-Mischkristallen die Beweglichkeit der Cu-Ionen sehr viel kleiner ist als die der Ag-Ionen, dass also die gefundene Diffusionsgeschwindigkeit der Cu-Ionen ebenfalls ganz wesentlich kleiner ist, als die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen.

---

[1]) Rockefeller Research Fellow. [2]) Als I wird die vorangegangene Arbeit zitiert: W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 129. 1932.

Da eine direkte Prüfung dieser Verhältnisse wünschenswert ist, schlug mir Herr Prof. v. HEVESY vor, eine Isotopentrennung des Silbers zu versuchen und die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen in Ag_2S direkt zu ermitteln. Dieser Versuch wäre äusserst wichtig zur Klärung der Frage; da er aber nur mit grossem Aufwand durchführbar wäre, entschloss ich mich auf Grund einer Diskussion mit C. WAGNER, zunächst als Vorversuch die Diffusion von Cu-Ionen in extrem kleiner Konzentration und gleichzeitig deren Überführungszahl zu bestimmen, was nach früheren Überlegungen[1]) ja die Berechnung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit gestatten muss. Über diese Versuche soll zunächst berichtet werden.

Als Ausgangsmaterial diente reines Ag_2S und Mischkristalle von Ag_2S mit etwa 1‰ Cu_2S, die durch Fällen von $AgNO_3$ bzw. einer geeigneten Mischung von $AgNO_3$ mit $CuSO_4$ mit Schwefelwasserstoff gewonnen und weiter nach den Angaben von HÖNIGSCHMID[2]) behandelt

Tabelle 1. Diffusion von Cu_2S in Ag_2S[3]).

Der mit I bezeichnete Zylinder enthielt jeweils vor dem Versuch das Cu_2S (etwa 1‰); die anderen bestanden aus reinem Ag_2S. Die Kupferkonzentrationen nach dem Versuch sind relative Zahlen.

Vers. Nr.	Cu-Gehalt nach dem Versuch in Zylinder Nr.				Versuchsdauer in Std.	Höhe d. Zylinders in cm	Diffusionskonstante cm^2 Tag^{-1}
	I	II	III	IV			
a) Versuche bei 220° C.							
1	13	10	—	—	4	0·46	1·0
2	20	4	—	—	2	0·68	0·5
3	13	4·8	—	—	3	0·70	0·9
4	9·5	4·1	—	—	3	0·60	0·8
5	8·5	5·1	2·6	1·5	17	0·63	Mittel: 0·7
							Mittel: 0·8
b) Versuche bei 320° C.							
6	11·2	4·6	—	—	2·25	0·64	1.2
7	12·3	4·8	—	—	2·5	0·63	0·95
							Mittel: 1·1

[1]) W. JOST, Diss., Halle 1926. C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. physikal. Ch. **129**, 69. 1927. [2]) O. HÖNIGSCHMID, Z. anorg. Ch. **36**, 689. 1930. [3]) Der Kupfergehalt der einzelnen Zylinder wurde nach dem Versuch durch Photometrieren mit einem PULFRICH-Photometer ermittelt; dazu wurden die Zylinder in konzentrierter H_2SO_4 gelöst und die Lösung nachher ammoniakalisch gemacht und sorgfältig filtriert.

worden waren. Zur Diffusion wurden gepresste Zylinder verwandt, jedoch wurden im Gegensatz zu der üblichen Anordnung mit vier gleichhohen Zylindern meist nur zwei gleichhohe Zylinder genommen, einer aus reinem Ag_2S, einer aus $Ag_2S + Cu_2S$. Über die Auswertung solcher Versuche liegen so viele Angaben vor, dass wir die Versuche in Tabelle 1, S. 49, ohne weiteren Kommentar wiedergeben können.

Die gefundenen Diffusionskonstanten sind zwar etwas höher (um das Drei- bis Vierfache) als die früher von Tubandt und Reinhold[1]) und von Braune[2]) erhaltenen Werte, jedoch von derselben Grössenordnung. Das spricht nicht für eine sehr hohe Selbstdiffusionsgeschwindigkeit der Silberionen; immerhin ist eine Entscheidung hieraus allein nicht möglich, da ja — worauf schon hingewiesen wurde — die Kupferionenbeweglichkeit sehr viel kleiner sein kann, als die der Silberionen. Zur Entscheidung dieser Frage mussten Überführungsversuche an den verwandten Mischkristallen ausgeführt werden. Es sollte in der Anordnung gearbeitet werden:

$$+ \mid \text{Silberanode} \mid Ag_2S \mid Ag_2S \text{ mit } 1^0/_{00}\, Cu_2S \mid Ag_2S + 1^0/_{00}\, Cu_2S \mid AgJ \mid Pt\text{-Kathode} \mid -.$$

Damit die Diffusion den Überführungsversuch nicht übermässig verfälscht, musste, wie eine Überschlagsrechnung ergab, mit einer Stromdichte von mindestens 100 mA/cm² bei möglichst kurzer Versuchsdauer gearbeitet werden. Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch ergab nun folgendes: Durch das bei der hohen Stromdichte abgeschiedene Silber war der kathodische Jodsilberzylinder vollständig zertrümmert, so dass eine Wägung nicht möglich war. Weiter musste eine erhebliche Schwefelabscheidung stattgefunden haben, was sowohl am Geruch als auch an der Schwarzfärbung aller Silberteile zu erkennen war. Ausserdem war die Gewichtsabnahme der Silberanode viel kleiner, als aus dem Faradayschen Gesetz folgte. Die Schwefelabscheidung musste an der Grenzfläche Schwefelsilber | Jodsilber stattgefunden haben; eine Erklärung dafür schien nicht vorhanden. Zufällig teilte uns Herr Wagner einige Tage nachdem diese Versuche ausgeführt waren, brieflich den Inhalt seiner vorangehenden Arbeit[3]) mit; darin fordert er, dass die Leitfähigkeit des α-Schwefelsilbers überwiegend metallisch sei, dass an der Grenzfläche Schwefelsilber | Jodsilber primär

---

[1]) C. Tubandt und H. Reinhold, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928. [2]) H. Braune, Z. physikal. Ch. **112**, 270. 1924. Z. Elektrochem. **31**, 576. 1925. [3]) C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933.

Schwefel frei wird, und dass erst sekundär durch eine vom Stromtransport unabhängige Folgereaktion — das Hinzudiffundieren von metallischem Silber aus der Anode — die rein elektrolytische Leitung vorgetäuscht wird[1]). Er folgerte weiter, dass sowohl bei hoher Stromdichte als auch bei hinreichender Länge des Versuchssystems der Fall eintreten müsste, dass das Silber nicht mehr schnell genug hinzudiffundieren könnte, und sich infolgedessen Schwefel abscheiden würde und dann entwiche. Da sich diese Voraussage genau mit dem deckte, was unser bei ziemlich hoher Stromdichte unternommener Überführungsversuch ergeben hatte, so stellten wir noch einige systematische Versuche in dieser Richtung an, die hier noch mitgeteilt werden sollen.

Tabelle 2.

Überführungsversuche an Schwefelsilber bei 220° C.

Vers. Nr.	Stromdichte mA/cm²	Gew. d. *Ag*-Anode v. d. Vers.	Gew. d. *Ag*-Anode n. d. Vers.	Differenz	Gew. d. Ag_2S v. d. Vers.	Gew. d. Ag_2S n. d. Vers.	Differenz	*Ag* abgeschieden im Coulometer
1	25	3·2699	3·1034	0·1647	3·9311	3·9132	0·0179	0·1850
2	25	3·0302	2·8548	0·1754	3·9121	3·9089	0·0032	0·1788
3	75	2·7707	2·5923	0·1784	3·9089	3·9022	0·0067	0·1342
4	125	3·2014	3·0903	0·1111	3·9017	3·8134	0·0883	0·1868

Der Querschnitt der Versuchszylinder betrug etwa 1 cm², die Höhe etwa 0·6 cm. Alle Versuche wurden mit demselben Zylinder ausgeführt (es ist daher nicht angängig, die beobachteten Effekte etwa durch die Anwensenheit überschüssigen Silbers zu erklären).

Aus den Versuchen sieht man, dass immer die Gewichtsabnahme der Silberanode kleiner ist, als das Gewicht des im Coulometer abgeschiedenen Silbers, weiter, dass in allen Versuchen das Schwefelsilber einen Gewichtsverlust erlitten hat. Im letzten Versuch war ausserdem freier Schwefel durch den Geruch konstatierbar; die Silberteile waren schwarz gefärbt. Es wurde dann noch der folgende Versuch unter Verwendung dreier je etwa 0·6 cm hoher Schwefelsilberzylinder ausgeführt bei einer Stromdichte von 25 mA/cm².

[1]) Bei Verwendung einer *Pt*-Anode an Stelle einer Silberanode wäre diese Nachdiffusion von Silber nicht möglich, und es sollte daher Schwefelsilber in dieser Anordnung untersucht, überwiegend metallische Leitung ergeben; leider war es uns nicht mehr möglich, diesen Versuch auszuführen.

Versuch 5.

Gewichts-abnahme der Ag-Anode	Gewicht des Ag_2S-Zylinders				Ag im Coulometer
		I	II	III	
0·1151	vor dem Versuch	3·9971	3·9563	3·9741	0·1770
	nach „ „	3·9802	3·9331	3·9493	
	Gewichtsdifferenz	0·0169	0·0232	0·0248	

Zylinder I lag an der Anode an, Zylinder III am Jodsilber. Dieser Versuch bestätigt das Resultat der vorangegangenen Versuche; bemerkenswert ist, dass die Gewichtsabnahme der Zylinder zunimmt, je näher sie dem Jodsilber sind. In allen Versuchen konnte der Jodsilberzylinder sowie das abgeschiedene Silber nicht exakt gewogen werden, da der AgJ-Zylinder regelmässig gesprengt war und zerbröckelte.

Diese Versuche brauchen nicht im Widerspruch zu stehen zu denen Tubandts, da dieser meist mit wesentlich kleineren Stromdichten arbeitete, und vielleicht andere, hier noch nicht berücksichtigte Faktoren für das Verhalten des Schwefelsilbers mit verantwortlich sein können. Immerhin scheinen zum endgültigen Beweis des Wagnerschen Deutungsversuchs noch weitere systematische Untersuchungen wünschenswert. Wir geben unsere vorläufigen Versuche, die durchaus für Wagners Theorie sprechen, hier schon jetzt wieder, da wir aus äusseren Gründen die Arbeit vorläufig nicht fortsetzen können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir zu grossem Dank verpflichtet für die Bereitstellung von Mitteln.

Cambridge, Mass., Massachusetts Institute of Technology.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme der Festkörper.

Von

K. Honnefelder.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 33.)

In der vorliegenden Arbeit wird aus der Theorie die spezifische Wärme für einige Festkörper berechnet und mit den vorhandenen Beobachtungen verglichen. Für nicht zu tiefe Temperaturen gelangen zur Untersuchung: Kupfer, Wolfram, Cadmium, Zink, Zinn, Steinsalz, Sylvin, Zinkblende, Flussspat und Quarz; für tiefste Temperaturen (etwa unterhalb 15° bis 25° abs.) Wolfram, Cadmium und Zink. Eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen zeigte sich für nicht zu tiefe Temperaturen; für tiefste Temperaturen zeigte sich keine Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten.

1. Die Theorie der spezifischen Wärme für Festkörper bei tiefen Temperaturen unter Berücksichtigung der Dispersion[1]).

Der Wärmeinhalt eines einatomigen festen Körpers besteht nach den Ausführungen von Debye, Born und v. Karman[2]) aus der Energie der elastischen Eigenschwingungen des Körpers. Die Zahl der Eigenschwingungen im Frequenzintervall $d\nu$ und im Öffnungswinkel $d\omega$ ist

$$dz = \frac{V}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega$$

(V = Volumen des Körpers, λ = Wellenlänge).

Nach dem Planckschen Gesetz erhält jeder Freiheitsgrad die mittlere Energie

$$\varepsilon_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

($h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ Erg · sec, $k = 1{\cdot}372 \cdot 10^{-16}$ Erg · Grad^{-1}).

Das Spektrum der elastischen Wellen ist abgebrochen bei der Wellenlänge

$$\lambda_g = \sqrt[3]{\frac{4\pi V}{3N}}.$$

Der Zusammenhang zwischen λ und ν ist durch die Beziehung

$$\nu = \nu_g \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda}\right)$$

gegeben.

---

[1]) Hierzu grössere Abhandlungen: E. Schrödinger, Handbuch der Physik (Geiger-Scheel), Bd. X, Kap. 5. Eucken, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII/1. M. Born, Mathematische Enzyklopädie, Bd. V, 2. [2]) P. Debye, Ann. Physik **39**, 789. 1912. M. Born und v. Karman, Physikal. Z. **13**, 297. 1912.

Hiermit berechnet sich der Energieinhalt[1][2])

$$U = 9N\left(\frac{2}{\pi}\right)^3 \cdot \frac{1}{4\pi}\iint\limits_0^{\nu_g} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \cdot \frac{\left(\arcsin\frac{\nu}{\nu_g}\right)^2}{\sqrt{1-\left(\frac{\nu}{\nu_g}\right)^2}} \cdot \frac{d\nu}{\nu_g} \cdot d\omega.$$

Mit P. Debye behandeln wir zwei Fälle gesondert:

I. Relativ hohe Temperaturen, $\frac{h\nu_g}{kT} < 2\pi$. Unter dieser Bedingung lässt sich

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

in einer Reihe entwickeln. Die Differentiation nach T ergibt die Molekularwärme bei konstantem Volumen. Die hierbei auftretenden Integrale der Art:

$$\int\limits_0^{\nu_g} \frac{\left(\frac{\nu}{\nu_g}\right)^{2n}\left(\arcsin\frac{\nu}{\nu_g}\right)^2}{\sqrt{1-\left(\frac{\nu}{\nu_g}\right)^2}} \cdot \frac{d\nu}{\nu_g} = \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin^{2n}\alpha)\,\alpha^2 \cdot d\alpha$$

sind lösbar. Man erhält schliesslich für die Molekularwärme c_v eine Reihenentwicklung nach geraden Potenzen von $\frac{h\nu_g}{kT}$; für nicht zu tiefe Temperaturen ergibt sich so:

$$\frac{c_v}{Nk} = 3 - \frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2}{T^4} - \frac{a_3}{T^6} + - \cdots \qquad (1)$$

oder

$$\frac{c_v}{kN} = 3 - b_1\frac{J_1 g^2}{T^2} + b^2\frac{J_2 g^4}{T^4} - b_3\frac{J_3 g^6}{T^6} + - \cdots$$

In dieser Reihe ist (ϱ = Dichte, c_i = Schallgeschwindigkeit)

$$g = \frac{h}{k\sqrt{\varrho}}\sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi V}}$$

und

$$J_\nu = \frac{1}{4\pi}\int \sum_1^3{}_i\, c_i^{2\nu}\varrho^\nu\, d\omega \qquad \nu = 1, 2, \ldots$$

Die Konstanten b_ν für die acht ersten Glieder der Reihe lauten[3]):

$$b_1 = 2{\cdot}7215 \cdot 10^{-2} \qquad b_5 = 1{\cdot}1049 \cdot 10^{-9}$$
$$b_2 = 4{\cdot}7768 \cdot 10^{-4} \qquad b_6 = 1{\cdot}3033 \cdot 10^{-11}$$
$$b_3 = 6{\cdot}9132 \cdot 10^{-6} \qquad b_7 = 1{\cdot}4982 \cdot 10^{-13}$$
$$b_4 = 9{\cdot}0116 \cdot 10^{-8} \qquad b_8 = 1{\cdot}6927 \cdot 10^{-15}.$$

---

[1]) P. Hürter, Diss., S. 7. Köln 1927. [2]) Siehe Anmerkung 1, S. 53.
[3]) P. Hürter, Diss., S. 22. Köln 1927.

Die $\varrho c_i^2 = q_i$ sind Lösungen einer kubischen Gleichung:

$$q^3 + a q^2 + b q + c = 0,$$

wo die a, b, c Funktionen der elastischen Konstanten sind. Sie werden zur Berechnung der $\sum_1^3 {}_i\, c_i^{2\nu} \varrho^\nu$, $\nu = 1, 2, \ldots$ gebraucht:

$$\sum_1^3 {}_i\, \varrho c_i^2 = -a,$$

$$\sum_1^3 {}_i\, \varrho^2 c_i^4 = a^2 - 2b,$$

$$\sum_1^3 {}_i\, \varrho^3 c_i^6 = -(a^3 - 3ab + 3c)$$

usw[1]).

II. Sehr tiefe Temperaturen, $\frac{h\nu_g}{kT} > 12$. Hierfür ergibt sich nach Reihenentwicklung und teilweiser Integration U proportional zu T^4. —

Es ist nun mehrfach versucht worden, aus den gemessenen elastischen Konstanten die spezifischen Wärmen zu berechnen, zunächst mit befriedigendem Erfolg. Allerdings wird man die gute Übereinstimmung bei isotropen Körpern, insbesondere bei Metallen, für weniger beweiskräftig halten müssen und Kristalle zu einer exakten Prüfung heranziehen. Von diesen standen bisher in erster Linie Messungen an Steinsalz, Sylvin, Flussspat und dergleichen zur Verfügung, also mehratomige Körper. Hier tritt aber zu den Energien der elastischen Wellen noch diejenige der Schwingungen der einzelnen Atomgitter gegeneinander, die sich in den Reststrahlen bemerkbar machen. Hierdurch kommt eine Unsicherheit in die Berechnungen, da die Eigenschwingungsdauer dieser Schwingungen erst ermittelt

---

[1]) Die Berechnung der Abhängigkeit von b und c von den elastischen Konstanten für trigonale Kristalle in der Arbeit Ann. Physik **61**, 561. 1920 bedarf einer Korrektur, die jedoch nur unwesentliche Veränderungen bringt. Für b ergibt sich für den Koeffizienten von $\alpha^2\beta\gamma$:

$$-4c_{14}(c_{13} + c_{44} + c_{66} + c_{12}).$$

Für die Grösse $-\int c\,d\omega$ erhält man:

$$\begin{aligned}
-\int c\,d\omega = \int d\omega \Big[& \alpha^6 \{c_{44}(c_{33}c_{44} + 2c_{11}c_{66}) - c_{14}^2(c_{11} + c_{66})\} \\
& + \alpha^4\beta^2 \{2c_{44} \cdot [c_{44}^2 + c_{66}^2 + (c_{11} + c_{66})(c_{11} + c_{33} + c_{44}) \\
& - (c_{12} + c_{66})^2 - (c_{13} + c_{44})^2] + 2c_{66}[c_{11}c_{33} - (c_{13} + c_{44})^2] \\
& - c_{14}^2 \cdot [3(c_{11} + c_{66}) + 2c_{44} - 8(c_{13} - c_{33})]\} \\
& + \alpha^2\beta^2\gamma^2 \{2c_{44}^2(c_{11} + c_{66}) + c_{33}(c_{11}^2 + c_{66}^2) - 2c_{11}(c_{13} + c_{44})^2 \\
& - c_{33}(c_{12} + c_{66})^2 + 2(c_{13} + c_{44})^2(c_{12} + c_{66}) - 2c_{14}^2(c_{44} - 4c_{13})\}\Big].
\end{aligned}$$

werden muss[1]). So wären einatomige Kristalle das beste Prüfungsobjekt. Solche stehen jetzt in den Einkristallen verschiedener Metalle zur Verfügung.

In dieser Richtung bewegt sich die Arbeit von GRÜNEISEN und GOENS[2]), die den Verlauf der spezifischen Wärme an Zink- und Cadmiumkristallen diskutiert haben. Besonders EUCKEN und CLUSIUS haben indessen bezweifelt, dass aus den vorliegenden Resultaten auf eine volle Bestätigung der Theorie geschlossen werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die erreichbaren Beobachtungen in möglichst exakter Weise mit der Theorie zu vergleichen. Es werden daher im folgenden nur solche Formeln zum Vergleich herangezogen, die aus der Theorie möglichst einwandfrei abzuleiten sind.

2. Berechnungen der spezifischen Wärme für Festkörper.

Die folgenden Kurven stellen die nach (1) berechnete spezifische Wärme dar im Vergleich mit den vorhandenen Beobachtungen[3]). In Tabelle 3 sind die RUBENSschen Reststrahlwellenlängen (λ_R) und die sich aus unserer Darstellung der spezifischen Wärme ergebenden Wellenlängen (λ_W) angegeben. Die letzteren liegen in der Nähe der Reststrahlen[4]). Zur Ergänzung ist noch die Wellenlänge angeführt, die sich aus einer Umrechnung der BORNschen Eigenschwingung ergibt, indem man hieraus das Maximum der Reflexion (Reststrahlen) berechnet. FÖRSTERLING[5]) und in verbesserter Weise HAVELOCK[6]) haben Formeln hierfür aufgestellt. FUCHS und WOLF haben für Steinsalz und Sylvin diese Rechnungen durchgeführt (λ_M)[7]).

Die experimentell bestimmten Werte der spezifischen Wärme[8]) bei den Einkristallen weichen bei verschiedenen Beobachtern oft um mehr als 1 % voneinander ab. Bei Kupfer und Zink weichen im be-

---

[1]) ν wird so gewählt, dass

$$c' = \frac{3\,N k \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}$$

(EINSTEIN-Formel) zu c_v addiert, dies die beobachtete spezifische Wärme möglichst gut darstellt. [2]) GRÜNEISEN und GOENS, Z. Physik **26**, 255. 1924. [3]) Bei der Berechnung hat Herr CRANFORD, New York, in dankenswerter Weise geholfen. [4]) FÖRSTERLING, Ann. Physik **61**, 549. 1920. [5]) FÖRSTERLING, Ann. Physik **61**, 577. 1920. [6]) HAVELOCK, Pr. Roy. Soc. **105**, 488. 1924. [7]) FUCHS und WOLF, Z. Physik **46**, 506. 1928. [8]) Angabe der Literatur findet sich zum grössten Teil in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

sonderen die Werte von Nernst und Lindemann von den Werten von Griffiths ab (bis etwa 1·4%). Bei Zink liegen grössere Differenzen vor zwischen einem Wert von Pollitzer, von Nernst und von Clusius und Harteck (etwa 2·4 und 1·6%). Die Streuung bei Cadmium ist teilweise erheblich (2 und 2·6%). Bei Zinn ist sogar ein Wert von Rodebush um etwa 4% grösser, als ein entsprechender Wert von Jaeger und Diesselhorst.

Tabelle 1a. Die c_{hk} sind in 10^{11} Dyn · cm^{-2} angegeben.
M = Molekulargewicht. ϱ = Dichte.

Substanz	Kristallsystem	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}	c_{66}	ϱ	M	Beobachter (für die c_{hk})
W	regulär	51·3	—	15·27	20·6	—	—	19·1	184	Bridgman
Zn	hexagonal	16·2	5·42	4·00	4·32	4·37	5·89	7·14	65·37	Grüneisen-Goens
Cd	„	12·1	5·13	1·85	4·81	4·42	3·65	8·64	112·4	„ „
Sn	tetragonal	8·391	9·665	1·754	4·870	2·810	0·7407	7·28	118·7	Bridgman

Tabelle 1b. Die c_{hk} sind in 10^8 g · cm^{-2} angegeben.

Substanz	Kristallsystem	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{66}	ϱ	M	Beobachter (für die c_{hk})
Cu	regulär	13·42	—	5·59	6·575	—	—	—	8·93	63·57	Voigt
NaCl	„	4·77	—	1·29	1·32	—	—	—	2·18	58·51	„
KCl	„	3·75	—	0·655	0·198	—	—	—	1·98	74·59	„
CaF_2	„	16·7	—	3·45	4·57	—	—	—	3·18	78·18	„
ZnS	„	9·61	—	4·42	5·79	—	—	—	4·06	97·44	„
SiO_2	trigonal	8·682	10·745	5·823	0·709	1·438	1·715	3·99	2·65	60·06	„

Tabelle 2. [Gleichung (1).]

	10^{-4}	10^{-8}	10^{-12}	10^{-16}	10^{-20}
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
W	1·62	0·785	0·376	0·178	0·0641
Cu	1·22	0·439	0·124	0·0342	0·0254
Zn	1·197	0·441	0·394	0·180	0·0740
Cd	0·526	0·0948	0·0353	0·0140	0·00279
Sn	0·269	0·0242	0·00222	0·000158	0·0000150
NaCl	0·630	0·1137	0·0162	0·002305	0·000548
KCl	0·381	0·0491	0·004782	0·0005225	0·0000622
CaF_2	1·476	0·5093	0·2076	0·105	0·0623
ZnS	0·919	0·2599	0·07416	0·0205	0·00541
SiO_2	1·57	0·650	0·345	0·424	0·0701

in Dyn cm^{-2}

Tabelle 3. Wellenlängen der EINSTEIN-Glieder für zusammengesetzte Stoffe.

	$NaCl$	KCl	ZnS	CaF_2	CaF_2	SiO_2	SiO_2
λ_R	52·00	63·40	30·9	23·0	30·6	8·50 9·02	20·75
λ_W	56·0	64·8	31·4	31·8	38·5	9·24	22·04
λ_M	52·10	60·74	—	—	—	—	—

λ in μ

λ_R Reststrahlwellenlänge. λ_W Wellenlänge berechnet aus der spezifischen Wärme. λ_M Wellenlänge berechnet nach HAVELOCK.

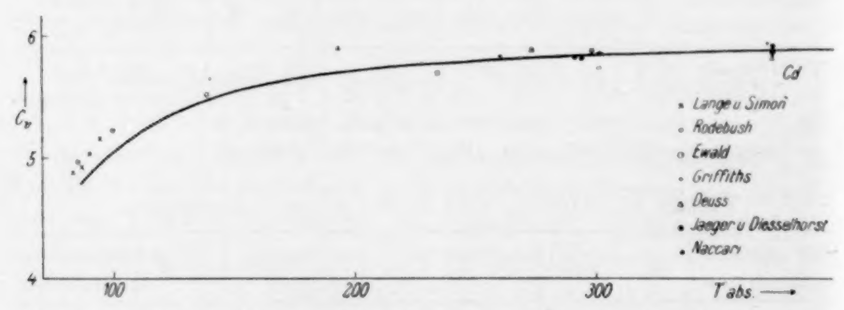


Fig. 1. Verlauf der nach (1) berechneten spezifischen Wärme c_v innerhalb des Temperaturbereichs 85° bis 400° abs. für Cadmium im Vergleich mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen.

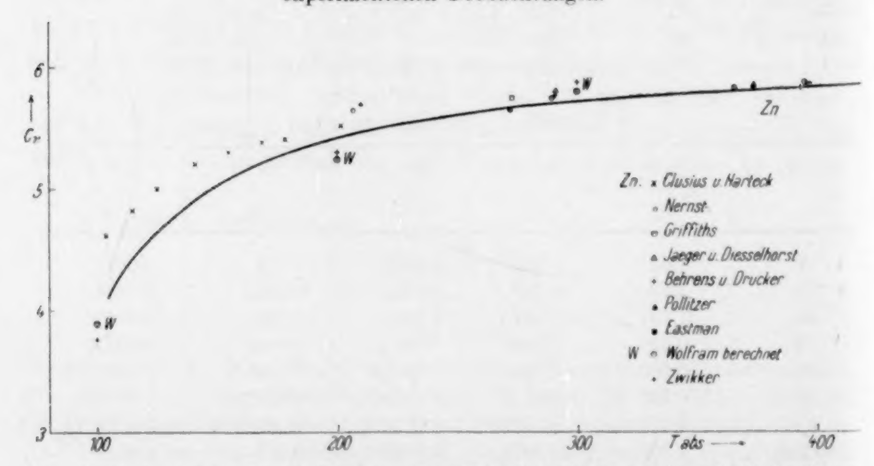


Fig. 2. Verlauf der nach (1) berechneten spezifischen Wärme c_v innerhalb des Temperaturbereichs 100° bis 400° abs. für Zink und Wolfram (hierfür nur drei Werte) im Vergleich mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen.

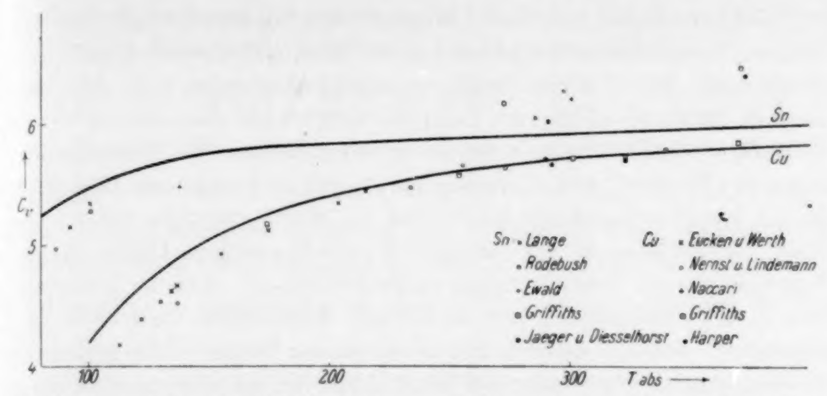


Fig. 3. Verlauf der nach (1) berechneten spezifischen Wärme c_v innerhalb des Temperaturbereichs 80° bis 400° abs. für Zinn und Kupfer im Vergleich mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen.

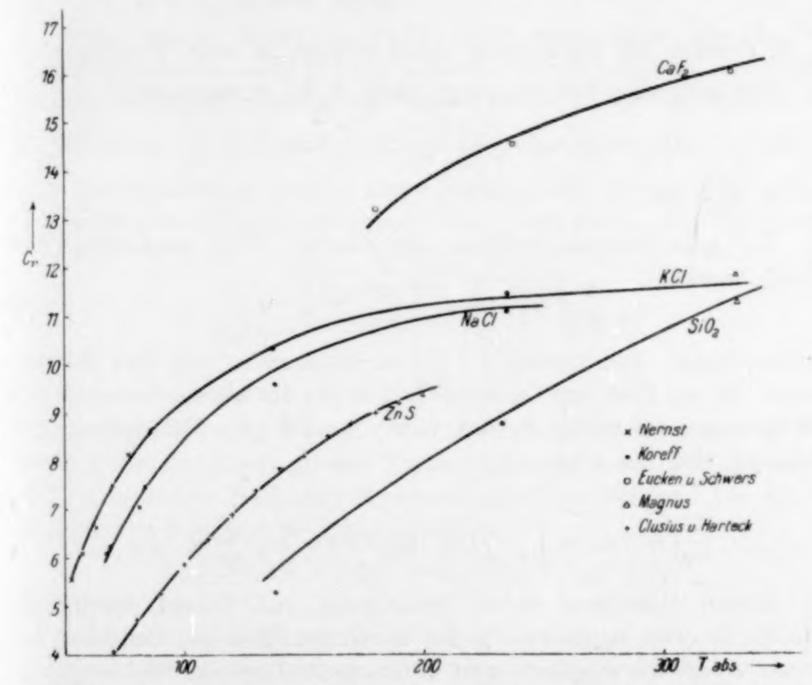


Fig. 4. Verlauf der nach (1) und Anm. 1, S. 56 berechneten spezifischen Wärme c_v innerhalb des Temperaturbereichs von etwa 50° bis 350° abs. für Flussspat, Sylvin, Steinsalz, Zinkblende und Quarz im Vergleich mit entsprechenden experimentellen Beobachtungen.

Die berechnete spezifische Wärme weist bei Kupfer und Zinn bei tieferen Temperaturen zu grosse und bei Zink und Cadmium zu kleine Werte auf. Bei Wolfram liegen zu wenig Messungen vor. Die Diskrepanz bei Zinn bei höheren Temperaturen ist auf den anormal hohen Wert für c_v (bei 370° abs. 6·40 cal) zurückzuführen. Die Übereinstimmung bei Kupfer[1]) und Cadmium ist als gut zu bezeichnen. Bei Zink ist die berechnete spezifische Wärme im Mittel ungefähr um 1% zu klein. In Anbetracht der unsicheren experimentellen Daten ist das Ergebnis unserer Berechnungen zufriedenstellend. Auf die Unsicherheit in der Bestimmung der elastischen Konstanten wird noch eingegangen. Bei den mehratomigen Kristallen liegen nicht genügend Beobachtungen vor, ausser bei Zinkblende, wo die Übereinstimmung sehr gut ist. Diese beruht allerdings auch auf der Wahl der Frequenz, die jedoch gerade bei Zinkblende mit der Reststrahlfrequenz gut übereinstimmt (Tabelle 3).

3. Versuch der Berechnung des Koeffizienten beim T^3-Gesetz.

Für sehr tiefe Temperaturen (siehe S. 55) findet man:

$$c_v = \frac{1}{4\pi}\int \frac{12\pi^4}{5} R \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 d\omega$$

wo $\Theta = \frac{h\nu_g}{k}$ ist.

Zur quantitativen Prüfung der Theorie ist es notwendig, den Koeffizienten

$$\frac{1}{4\pi}\int \Theta^{-3}\, d\omega = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{3}\sum_1^3 {}^i\, \Theta_i^{-3}\, d\omega \tag{2}$$

auszurechnen. Die Indices $i = 1, 2, 3$ entsprechen den drei Wellenarten. Da bei Zink und Cadmium wegen der Rotationssymmetrie zur hexagonalen Achse die Θ_i nur von $\gamma = \cos\vartheta$ (ϑ = Polarkoordinate) abhängig sind, so wird

$$\frac{1}{4\pi}\int \Theta^{-3}\, d\omega = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{3}\sum_1^3 {}^i\, \Theta_i^{-3} \sin\vartheta\, d\vartheta = \int_0^1 \frac{1}{3}\sum_1^3 {}^i\, \Theta_i^{-3}\, d\gamma.$$

Diesen Mittelwert haben Grüneisen und Goens durch eine Summe zu ersetzen gesucht[2]). Sie haben für Zink und Cadmium für sieben verschiedene, gleich weit voneinander liegende Richtungen je

[1]) Die Bestimmung der elastischen Konstanten ist von Voigt nicht an einem Einkristall vorgenommen worden. [2]) Grüneisen und Goens, Z. Physik **26**, 255. 1924.

drei Schallgeschwindigkeiten (Θ_{ik}; $i=1, 2, 3$; $k=1, 2, 3, \ldots 7$) aus den elastischen Konstanten berechnet. Die Mittelung lautet:

$$\frac{1}{4\pi}\int \Theta^{-3}d\omega = \frac{\pi}{2}\cdot\frac{1}{6}\left[\frac{1}{3}\sum_{2}^{6}{}^{k}\sum_{1}^{3}{}^{i}\,\Theta_{ik}^{-3}\sin\left[(k-1)\frac{\pi}{12}\right]+\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}\sum_{1}^{3}{}^{i}\,\Theta_{i7}^{-3}\right]. \quad (3)$$

Es lässt sich nebenbei für Cadmium eine obere Grenze angeben, unterhalb der das T^3-Gesetz Gültigkeit besitzt. Für $\frac{\Theta}{T}>12$ ergab sich als eine sehr gute Näherung das T^3-Gesetz. Wenn man diejenige Richtung im Kristall heraussucht, für die Θ am kleinsten ist und die Temperatur so beschränkt ist, dass $\frac{\Theta}{T}>12$ ist, so wird man für den Kristall der Gültigkeit des T^3-Gesetzes unterhalb dieser Temperatur sicher sein. Diesem kleinsten Θ entspricht die kleinste der von Grüneisen und Goens berechneten Schallgeschwindigkeiten. Für Cadmium besagt dann die Bedingung $\frac{\Theta}{T}>12$, dass das T^3-Gebiet sich bis mindestens 12° abs. erstrecken müsse.

Eine bessere Näherung für (2) erhält man, wenn man ein Verfahren anwendet, das Hopf und Lechner zur Berechnung des Koeffizienten für reguläre Kristalle gebraucht haben[1]). Man legt etwa durch sieben Werte $\sum_{1}^{3}{}^{i}\,\Theta_{ik}^{-3}$ nach der Lagrangeschen Interpolationsmethode eine Kurve sechsten Grades. Diese Funktion, die den dreifachen Wert des Ausdrucks (2) annähert, ist nur von $\gamma=\cos\vartheta$ abhängig. Sie lautet:

$$f(\gamma)=\sum_{1}^{7}{}^{k}\sum_{1}^{3}{}^{i}\,\Theta_{ik}^{-3}\cdot\frac{\varphi_k(\gamma)}{\varphi_k(\gamma_k)} \quad (4)$$

wo

$$\varphi_k(\gamma)=\frac{(\gamma-\gamma_1)(\gamma-\gamma_2)(\gamma-\gamma_3)\cdots(\gamma-\gamma_7)}{\gamma-\gamma_k}$$

und

$$\gamma_k=\cos\left[(k-1)\frac{\pi}{12}\right]$$

für $k=1, 2, 3, \ldots 7$. Da bei der Ausrechnung für die einzelnen Kristalle Differenzen sehr grosser Zahlen auftreten, muss die Genauigkeit der numerischen Rechnung sehr weit getrieben werden. Die Koeffizienten der Funktion sechsten Grades

$$f(\gamma)=a_0-a_1\gamma+a_2\gamma^2-a_3\gamma^3+a_4\gamma^4-a_5\gamma^5+a_6\gamma^6$$

lauten für Zink

$$a_0= 1{\cdot}1514\cdot10^{-7} \qquad a_4=24{\cdot}9752\cdot10^{-7}$$
$$a_1= 1{\cdot}6073\cdot10^{-7} \qquad a_5= 9{\cdot}3017\cdot10^{-7}$$
$$a_2=14{\cdot}3519\cdot10^{-7} \qquad a_6= 1{\cdot}2638\cdot10^{-7}$$
$$a_3=29{\cdot}7708\cdot10^{-7}$$

[1]) Hopf und Lechner, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1915**, **643**.

und für Cadmium

$$a_0 = 5{\cdot}8371 \cdot 10^{-7} \qquad a_4 = 38{\cdot}1204 \cdot 10^{-7}$$
$$a_1 = 1{\cdot}5334 \cdot 10^{-7} \qquad a_5 = 20{\cdot}1281 \cdot 10^{-7}$$
$$a_2 = 10{\cdot}6147 \cdot 10^{-7} \qquad a_6 = 4{\cdot}3514 \cdot 10^{-7}.$$
$$a_3 = 32{\cdot}5227 \cdot 10^{-7}$$

Die Integration lässt sich leicht durchführen. Man erhält für (2)

$$\frac{1}{3}\int_0^1 f(\gamma)\,d\gamma \qquad = 3{\cdot}56 \cdot 10^{-8} \text{ für Zink,}$$
$$= 18{\cdot}49 \cdot 10^{-8} \text{ für Cadmium.}$$

Für Wolfram reichte nach Hopf und Lechner eine Gleichung fünften Grades aus:

$$g(z) = 3{\cdot}622 - 12{\cdot}03\,z + 26{\cdot}30\,z^2 - 36{\cdot}72\,z^3 + 26{\cdot}30\,z^4 - 8{\cdot}05\,z^5,$$

hieraus ergibt sich:
$$\frac{1}{4\pi}\int g(z)\,d\omega = 7{\cdot}09$$

und schliesslich
$$\frac{1}{4\pi}\int \Theta^{-3} d\omega = 1{\cdot}77 \cdot 10^{-8}$$

Rechnet man aus den Werten der Mittelungen Gleichung (3) und (4) die Werte $\frac{c_v}{T^3}$ aus und vergleicht diese mit dem beobachteten Wert, so ergibt sich Tabelle 4. Die Abweichung hierin ist ausserordentlich gross.

Tabelle 4. $\frac{c_v}{T^3} \cdot 10^5$ beobachtet und berechnet.

	Mittelung Gleich. (3)	Mittelung Gleich. (4)	Mittelung* aus den Beobacht.
Zn	1·611	1·652	5·345
Cd	6·77	8·59	22
W	—	0·817	1·2

* Die Mittelung gründet sich auf 13 Beobachtungen von Clusius und Harteck für Zink, auf 6 Beobachtungen von Lange und Simon für Cadmium und auf 1 Beobachtung von Lange für Wolfram.

Man könnte fragen, ob diese Abweichung durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung der elastischen Konstanten bedingt ist; zeigt doch ein Vergleich der Messungen von Grüneisen und Goens und von Bridgman[1]) für Zink und Cadmium eine gewisse Unsicherheit

[1]) Bridgman, Pr. Nat. Acad. Washington **10**, 411. 1924.

Tabelle 5. s_{hk} = Elastizitätsmoduln.

	s_{11}	s_{33}	s_{44}	s_{12}	s_{13}	Beobachter
Zn	8·00	28·2	25	− 0·5	− 6·05	GRÜNEISEN-GOENS
Zn	8·23	26·38	25	+ 0·34	− 6·64	BRIDGMAN
Cd	12·3	35·5	54	− 1·5	− 9·3	GRÜNEISEN-GOENS
Cd	12·9	36·9	64	− 1·5	− 9·3	BRIDGMAN
						10^{13} cm² g⁻¹

(Tabelle 5)[1]). Diese Verschiedenheit beruht wahrscheinlich auf der verschiedenen Art der Herstellung der Kristalle; bei GRÜNEISEN und GOENS Herausziehen der Kristallfäden aus dem Schmelzfluss, bei BRIDGMAN langsames Erstarren in Gefässen. Durch die Dehnung und Drillung können auch bei Einkristallen Spannungen und vorübergehende innere Verfestigungen stattfinden, die je nach der Anisotropie eine geringere oder grössere Beeinflussung der elastischen Konstanten nach sich ziehen[2]). Für Wolfram, das nur eine geringe Anisotropie aufweist, ist in unserer Tabelle die Abweichung weniger gross, als bei den stark anisotropen Zink- und Cadmiumkristallen. Andererseits erscheint es höchst unwahrscheinlich, auch im Hinblick auf die gute Übereinstimmung der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen, dass der hohe Prozentsatz der Abweichung bei tiefsten Temperaturen nur durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung der elastischen Konstanten hervorgerufen ist.

Zusammenfassung.

Es wurde aus der Theorie in möglichst exakter Weise die spezifische Wärme für einige Festkörper berechnet:

1. Bei nicht zu tiefen Temperaturen ergab sich für Kupfer, Cadmium und Zinkblende eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen Beobachtungen. Bei Zink fand sich eine Abweichung im Mittel von ungefähr 1%. Die Berechnungen für Wolfram und Zinn zeigten, soweit Beobachtungen vorlagen, keine allzu grossen Abweichungen. Die Berechnungen für Flussspat und Quarz und die von HÜRTER[3])

---

[1]) Eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit würde nur eine noch schlechtere Übereinstimmung ergeben, wie sich auf Grund der an Steinsalz und Sylvin in der Nähe des absoluten Nullpunktes gemessenen Konstanten (STEINEBACH, Z. Physik **33**, 664. 1925) gezeigt hat (HÜRTER, Diss., S. 26). [2]) G. SACHS, Plastische Verformung (Handbuch der Experimentalphysik, Bd. V, S. 37). MASING und POLANYI, Kaltreckung und Verfestigung (Ergebn. d. exakt. Naturw. 2, 210, 221). [3]) HÜRTER, Diss., Köln.

durchgeführten für Steinsalz und Sylvin ergaben recht befriedigende Ergebnisse.

2. Für tiefste Temperaturen (etwa unterhalb 15° bis 25° abs.) ergab die Berechnung für Wolfram, Zink und Cadmium nach zwei verschiedenen Mittelungsverfahren keine Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die berechneten Werte lagen bis zu 70% unter dem beobachteten Mittel. Berechnungen an Zinkblende[1]) nach der Methode von Hopf und Lechner zeigten ebenfalls grosse Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten; während für Steinsalz, Sylvin und Flussspat gute Ergebnisse erzielt wurden[2]).

Herrn Prof. Dr. Försterling bin ich für die Anregung und für manche wertvolle Unterstützung bei dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Försterling, Z. Physik 8, 251. 1922. [2]) Hopf und Lechner, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **1915**, 643.

Köln, Institut für theoretische Physik.
Februar 1933.

Die Stickoxydul spaltende Wirkung von Metalloxyden und ihr Gang im periodischen System[1]).

Von

Georg-Maria Schwab, Rudolf Staeger und H. H. v. Baumbach.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 2. 33.)

Die Reaktionskinetik des Stickoxydulzerfalls an Metalloxyden zeigt systematische Veränderungen in Aktivierungswärme und Reaktionstypus, je nach der Stellung des Metalls im periodischen System.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu der zur Zeit noch dunkelsten Frage der heterogenen Katalyse darstellen: der nach Beziehungen des katalytischen Vorgangs zur stofflichen Natur des Katalysators. Der Weg ihrer Beantwortung muss wohl der sein, dass man bei festgehaltener Reaktion das Katalysatormaterial systematisch variiert. Dabei wird man fordern müssen — was in der Literatur nicht eben oft erfüllt ist —, dass für den Begriff der katalytischen Wirksamkeit quantitativ definierte und unabhängig von den Versuchsbedingungen für den Vorgang charakteristische Grössen angegeben und verglichen werden. Solche Grössen sind nicht einfach Reaktionsgeschwindigkeiten oder gar prozentische Umsätze in einem gegebenen Apparat, sondern zunächst die auf die Einheitsmenge des Katalysators bezogene Geschwindigkeitskonstante k, die aus kinetischen Messungen nach den Ansätzen der chemischen, insbesondere der heterogen-katalytischen Kinetik, zu entnehmen ist („Wirksamkeit").

Gemäss ihrer Temperaturabhängigkeit

$$k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

ist die Konstante noch aufzuspalten in die „Aktivität" a, d. h. die Wirksamkeit bei der Temperatur ∞ und die „Aktivierungswärme" q. Die Grösse a, die wir hier immer auf 1 gAtom des Metalls im Oxyd beziehen, ist, ausser von der Wahrscheinlichkeit der Umsetzung und der Verteilung der Aktivzentren, natürlich sehr stark von der Oberflächenentwicklung und Vorbehandlung des Katalysators abhängig und hat daher für unsere vergleichenden Zwecke nur in zweiter Linie Bedeutung. Wir werden daher unser Hauptaugenmerk auf die — den

[1]) Einzelheiten bei R. Staeger, Diss., München 1932.

Temperaturkoeffizienten darstellende — Aktivierungswärme q richten, in der wir etwa den Energiebetrag zu sehen haben, um den die Molekel des adsorbierten Substrats den Durchschnitt übertreffen muss, um reagieren zu können. Es muss noch bemerkt werden, dass q_s, das Temperaturinkrement der ARRHENIUSschen Gleichung, diese einfache Bedeutung der wahren Aktivierungswärme q_w nur bei Reaktionen nullter Ordnung hat. In allen anderen Fällen sind noch Korrekturen für die Adsorptionswärmen der Ausgangsstoffe bzw. die Desorptionswärmen der Endstoffe anzubringen (C. N. HINSHELWOOD[1])), um q_w zu erhalten.

Die Frage ist nun, von welchen Eigenschaften des Katalysators die Erniedrigung von q_w gegenüber der Aktivierungswärme der spontanen Reaktion, also die spezifische Reaktionserleichterung, abhängt. Es gibt wenige Untersuchungen, in denen dies im gekennzeichneten Sinne unter Verwendung von Aktivierungswärmen geprüft worden ist. GRIMM und SCHWAMBERGER[2]) finden an den Chloriden (und Fluoriden) der Erdalkalien für die Reaktion

$$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$$

Aktivierungswärmen, die mit dem Gitterabstand zunehmen:

Katalysator	q (kcal)	Ionenabstand in Å[3])
$MgCl_2$	15·6	2·59
$CaCl_2$	18·6	2·87
$SrCl_2$	20·5	3·08
$BaCl_2$	21·0	3·24
MgF_2	17·5	2·11
CaF_2	24·3	2·39

Entsprechendes ist nach E. CREMER[4]) bei der Reaktion

$$C_2H_5OH \begin{cases} \nearrow C_2H_4 + H_2O \\ \searrow CH_3CHO + H_2 \end{cases}$$

an Oxyden der dritten Gruppe der Fall:

Katalysator	q (kcal)	Ionenabstand in Å[5])
Al_2O_3	13	1·89
In_xO_y	23	2·24
Sc_2O_3	29	2·15
La_2O_3	32	2·54

[1]) C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, S. 164. Deutsch von E. PIETSCH und G. WILCKE, Leipzig 1928. [2]) H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER, Réunion de Chimie physique, S. 214, Paris 1928. [3]) V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1263. 1927. [4]) E. CREMER, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 231. 1929. [5]) V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1263. 1927.

Solche Befunde könnten dafür sprechen, dass die Herabsetzung der Aktivierungswärme symbat sei mit der Überschussenergie (CREMER und SCHWAB[1])) der als aktive Zentren (H. S. TAYLOR[2])) wirkenden Ecken oder Kanten (SCHWAB und PIETSCH[3])) der Kristalle, denn deren Überschussenergie steigt mit der Gitterenergie (KOSSEL[4]), STRANSKI[5])) und fällt daher mit dem Gitterabstand. Jedoch sind noch andere Gründe für irgendeinen Zusammenhang von Gitterabstand und Aktivierungswärme denkbar. So ist es nicht ausgeschlossen (BALANDIN[6])), dass eine bestimmte geometrische Beziehung zwischen den Dimensionen des Gitters und denen der Substratmolekel die Katalyse fördert. Es ist auch wahrscheinlich, dass schon die von Stoff zu Stoff in Reihen variierten Gitterabstand S sich ändernden chemischen Eigenschaften einen überwiegenden spezifischen Einfluss ausüben: Ist doch nach den thermochemischen Überlegungen BALANDINS[7]), wie nach den quantenmechanischen POLANYIS[8]), wahrscheinlich die Erniedrigung der Aktivierungswärme der Festigkeit der Bindung der primären Substratbruchstücke an den Katalysator symbat.

Es erschien wünschenswert, das Material über diese unklaren Verhältnisse an einer weiteren einfachen Reaktion und an einfachen, einander ähnlichen Katalysatoren zu erweitern. Der heterogene Zerfall des Stickoxyduls in Sauerstoff und Stickstoff, der nach SCHWAB und SCHULTES[9]) durch vielerlei Oxyde katalysiert wird, erschien uns hierfür geeignet. Als Katalysatoren wurden die Erdalkalioxyde gewählt, weil sie (ausser BeO) übereinstimmenden Gittertypus (Kochsalztypus) mit gleicher Bindungsart und chemischer Ähnlichkeit verbinden, weil ferner wegen ihres hohen Schmelzpunktes ($\sim 2500°$ C) nach TAMMANN[10]) auch eine hohe Platzwechseltemperatur (um 1600° C) und daher im gemessenen Intervall zwischen 500° und 600° C genügende Stabilität der vorher höher erhitzten Katalysatoren zu erwarten war. Im Anschluss daran wurden jedoch auch noch die Oxyde der Nebengruppe ZnO und CdO sowie aus Haupt- und Nebengruppe der dritten Gruppe die des Al, Ga, In und La einbezogen. Die hier nicht mehr vorhan-

[1]) E. CREMER und G.-M. SCHWAB, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 243. 1929. [2]) H. S. TAYLOR, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 105. 1925. [3]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1928. Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929. [4]) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge **1928**, 1. [5]) J. STRANSKI, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1930. [6]) A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 289. 1929. [7]) A. BALANDIN, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 167. 1929. [8]) M. POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 561. 1929. [9]) G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 265. 1929. [10]) G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. **149**, 65. 1925.

dene Übereinstimmung des Gittertypus beeinträchtigt wohl wegen der geringen Veränderlichkeit des MADELUNGschen Faktors für verschiedene Gitter analoger chemischer Formel (siehe z. B. RABINOWITSCH und THILO[1])) die Vergleichbarkeit kaum.

Experimenteller Teil.

Messprinzip.

Für die Aufgabe, an solchen Katalysatoren das kinetische Verhalten der Reaktion in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur zu ermitteln, wurde ein neues Messprinzip ausgearbeitet. Dynamische Methoden, wie sie bei ungeformten Katalysatoren gewöhnlich angewandt werden, erlauben nur unter Vernachlässigungen und in langen Versuchsreihen die Kinetik zu ermitteln, statische dagegen, wie sie an Katalysatordrähten mit Erfolg angewandt wurden, sind an unserem Material wegen der möglichen Diffusionsverzögerungen bedenklich. Am geeignetsten erschien daher ein Umlaufprinzip unter Zirkulation einer eingeschlossenen Gasmenge, das den Ersatz der Diffusion durch Strömung mit der dynamischen Methode und die Möglichkeit der manometrischen Umsatzmessung mit der statischen Methode gemein hat (dieses Prinzip wurde schon von TAYLOR und BACHMANN[2]) an Drähten, von DOHSE und KÄLBERER[3]) mit Pumpe an Pulvern angewandt). Wir bewirkten die notwendige Kreisströmung des Stickoxyduls durch das Thermosyphonprinzip (Autokühler!), bei dem der Dichteunterschied zwischen dem Gas im 500° bis 600° C heissen Ofen und dem im eisgekühlten Nebenschluss die Strömung hervorrief.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Der Katalysator befand sich auf dem Platinnetz P, das auf drei Nasen des Supremaxrohres R lag. Dieses Rohr befand sich in dem elektrischen Ofen O, dessen langgestreckter Bau und dünne wärmeisolierende Schicht eine grössere Ausdehnung der heissesten Zone bewirkte. Von oben kam bis dicht an das Platinnetz das Schutzrohr SR des Thermoelements T heran. Den Verschluss des Supremaxrohres R bildete der wassergekühlte Schliff S_1. Oberhalb und unterhalb des Ofens trug das Rohr R zwei Ansatzrohre, die über die beiden Schliffe S_2 und S_3 durch den Glasbügel B verbunden waren, der in schmelzendem Eis stand. Vom

[1]) E. RABINOWITSCH und H. THILO, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 284. 1929. [2]) G. B. TAYLOR und F. W. BACHMANN, J. physical Chem. **33**, 447. 1929. [3]) H. DOHSE und H. KÄLBERER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 131. 1929.

Bügel aus ging ein enges Rohr zum Manometer, ferner eine Leitung über den Hahn H_1 zum Dreiwegstück D, von diesem über den Hahn H_2 zur VOLMER-Pumpe, über den Hahn H_3 und eine Trockenapparatur mit Phosphorpentoxyd, Calciumchlorid und festem Kaliumhydroxyd zum Gasometer, der Stickoxydul über gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit enthielt.

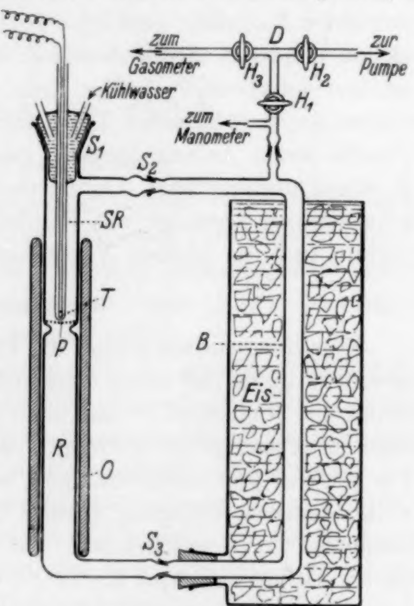


Fig. 1. Apparatur.

Zur Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz im Ofen konnten die drei Fehlerquellen: Netzschwankungen, Temperaturschwankungen und Strömungen der Zimmerluft und endlich die auftretende Reaktionswärme, nicht gemeinsam durch einen Thermoregulator beseitigt werden. Vielmehr wurden die Netzschwankungen durch einen Eisen-Wasserstoffwiderstand grossenteils ausgeglichen. Seine Schaltung ermöglichte es, denselben Widerstand für verschiedene Stromstärken, d. h. Temperaturen, zu benutzen. Die Aufheizung durch die Reaktionswärme („Heissblasen") wurde durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen vermieden. Hiervon wird noch die Rede sein. Die verbleibenden Restschwankungen vom städtischen Netz und von der Zimmerluft her wurden unter Beobachtung von Temperatur und Ofenspannung von Hand aus reguliert. Im allgemeinen liess sich so die Temperatur auf $\pm 1°$ einhalten.

Arbeitsweise.

Einige Körner Katalysator wurden auf das Platinnetz gebracht, so dass dieses nur knapp bedeckt war, bei sehr wirksamen Oxyden auch bedeutend weniger. Beim Einfüllen kohlensäure- und wasserempfindlicher Oxyde wurde sowohl durch die Apparatur wie durch das Vorratsgefäss mit Oxyd ein mit Kalilauge und Calciumchlorid gereinigter Luftstrom geleitet.

Nunmehr wurde Schliff S_1 geschlossen, die Apparatur evakuiert und der Ofen aufgeheizt. War die Temperatur konstant, so wurde

die Pumpe abgeschaltet und das Reaktionsgefäss auf Dichtigkeit geprüft. Blieb das Vakuum 5 Minuten lang unverändert, so wurde Stickoxydul bis zum gewünschten Druck aus dem Trockenapparat eingelassen und der zeitliche Verlauf des Druckes (und der Temperatur) mit einer Stoppuhr verfolgt. Je nach der Geschwindigkeit der Reaktion wurde in Abständen von $^1/_4$ bis 20 Minuten abgelesen. Mit ein und derselben Probe des Katalysators wurde eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 480° und 620° C und verschiedenen Anfangsdrucken, meist 120 mm, nötigenfalls auch mit Zusätzen, durchgeführt. Dann wurde das Supremaxrohr mit Bichromatschwefelsäure gereinigt, das Platinnetz mit Säure ausgekocht und ausgeglüht und die nächste Versuchsreihe begonnen.

Auswertung.

Zunächst wurden immer die Differenzenquotienten der Meniscusgeschwindigkeit des einen Manometerschenkels gegen die zugehörigen mittleren Stellungen P desselben Schenkels aufgetragen. Im Falle einer Reaktion erster Ordnung musste dies eine gerade Linie ergeben. Für andere Reaktionsordnungen, wie sie vereinzelt auftraten, sei der weitere Auswertungsgang jeweils bei Angabe der Daten an dem betreffenden Oxyd beschrieben. Bei erster Ordnung war die erwähnte Geradlinigkeit ein gutes Kriterium für ungestörten Versuchsablauf, da Temperaturschwankungen, Undichtigkeiten und dergleichen sich deutlich im Diagramm erkennbar machen. Ferner erlaubte dieses Verfahren eine geradlinige Extrapolation auf die Endeinstellung P_e des Manometers bei langsamen Versuchen, bei denen diese Einstellung nicht abgewartet werden konnte. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wurde dann in einem zweiten Diagramm $\log(P-P_e)$ gegen die Zeit t aufgetragen. Aus dem Neigungstangens der so erhaltenen Geraden ergibt sich nach

$$\log(a-x) = \log a - kt,$$
$$dx = 4dP,$$
$$\therefore \log(P-P_e) = \log(P_a-P_e) - kt = \text{const} - kt$$

die Geschwindigkeitskonstante k wegen des durch die integrale Auftragung erfolgten Ausgleichs der Schwankungen bequemer, als bei direkter Ausgleichung der differentiellen Geraden. Es wurde stets die auf dekadische Logarithmen bezogene Konstante

$$k' = k \cdot 0{\cdot}4343 = \frac{k}{\mu}$$

angegeben. Die Aktivierungswärme q_s wurde aus den so erhaltenen k' durch graphische Auftragung ihrer Logarithmen gegen die reziproke absolute Temperatur $\frac{1}{T}$ und Bestimmung des Neigungstangens dieser Geraden erhalten gemäss

$$k' = \frac{a}{\mu} \cdot e^{-\frac{q}{RT}} = \frac{a}{\mu} \cdot 10^{-\frac{q}{4\cdot571\,T}},$$

$$(\log a - \log \mu - \log k') \cdot 4\cdot57 = q\left(\frac{1}{T}\right).$$

Prüfung der Apparatur.

Das quasistationäre Messprinzip setzt einmal voraus, dass sich durch die Strömung jeweils momentan stationäre Temperaturverhältnisse und damit ein nur durch die Reaktion veränderlicher Druck einstellen. Einfüllung eines reaktionslosen Gases (Luft) bestätigte diese Voraussetzung für unseren Apparat völlig.

Noch wichtiger ist die Forderung einer so lebhaften Kreisströmung, dass sie, als Durchsatz durch den Querschnitt gemessen, die Reaktionsgeschwindigkeit grössenordnungsmässig überwiegt, denn nur dann gelangt die letztere als geschwindigkeitsbestimmende Grösse zur Messung, und nur dann ist die Gaszusammensetzung vor und hinter dem Katalysator annähernd die gleiche und zugleich die, die man aus dem Druck errechnet und der jeweiligen Geschwindigkeit zuordnet.

Obgleich Handversuche eine Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 50 cm/sec abschätzen liessen, was auch weitaus genügt, wurden doch noch in den in Fig. 2 zusammengestellten kinetischen Versuchen direkt die Bedingungen ermittelt, unter denen sicher ein ausreichendes Überwiegen der Strömung erhalten bleibt. Kurve I zeigt das nach den obigen Ausführungen zur Ermittlung der Aktivierungswärme gezeichnete Diagramm von $\log k'$ gegen $\frac{1}{T}$ für Versuche mit 12 mg Magnesiumoxyd als Katalysator. Ebenso wie diese Kurve, sind auch die einzelnen differentiellen Kurven der Einzelversuche störungsfreie gerade Linien, unabhängig vom Anfangsdruck. Kurve II ist nach Vermehrung der Katalysatormenge auf 58 mg aufgenommen worden. Die Gerade ist Kurve I parallel und liegt um log 4·9 (Mengenverhältnis der Katalysatoren) höher, wie auch zu erwarten. Bei sehr hohen Anfangsdrucken (500 mm) ist im Einzelversuch eine leichte Krümmung der differentiellen Kurve von der Druckachse weg erkennbar, was auf ein Heissblasen beim höchsten Druck hinweist. Nach Steigerung der Katalysatormenge auf 165 mg wurden aber die ganz abweichenden

Kurven III erhalten. Bei dieser Menge ist die Krümmung im Einzelversuch bei hohen Drucken schon sehr ausgeprägt. Kurve IIIa ist aus den Anfangsneigungstangenten der Versuche mit 500 mm konstruiert. Sie zeigt bei hohen Temperaturen einen viel zu steilen Anstieg, weil, je höher die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ist, um so mehr die wahre Temperatur des Katalysators die

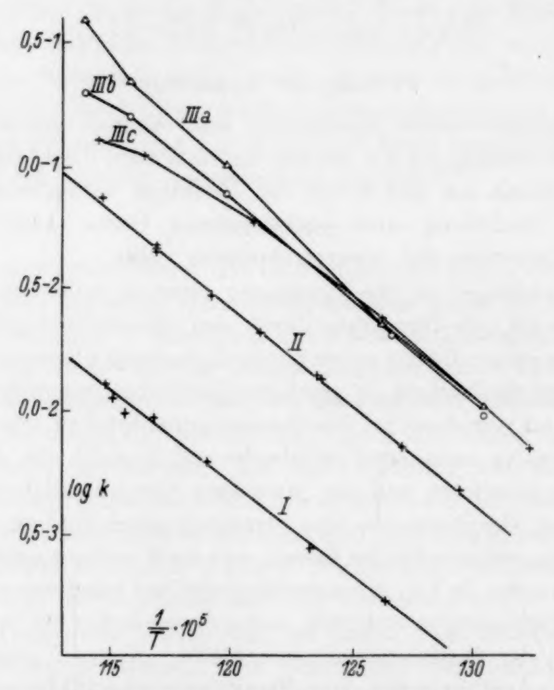


Fig. 2. Verzerrung der Temperaturabhängigkeit durch Heissblasen und Strömungshemmung (*I* und *II* ungestört, *III* gestört).

eingezeichnete des Thermoelements infolge Heissblasens übertrifft. Die nach Abreagieren der ersten Anteile aus denselben Versuchen erhaltenen Konstanten k' zeigt Kurve IIIb, die bei den höchsten Temperaturen bereits ein Abweichen nach u n t e n erkennen lässt. Ganz deutlich wird dies bei den Versuchen geringen Anfangsdruckes in Kurve IIIc. Diese Abweichung zeigt an, dass die dicke Katalysatorschicht die Strömung so weit hemmt, dass diese bei den höchsten Temperaturen und damit Reaktionsgeschwindigkeiten geschwindigkeitsbestimmend wird und ihre nur geringe Temperaturabhängigkeit den

Kurven aufzwingt. Bei tieferen Temperaturen ist denn auch die Kurvenschar III in Richtung und Abstand gegenüber I und II richtig gelagert.

Diese Feststellungen zeigen, dass gewisse Grenzen in Katalysatormenge, Anfangsdruck und Umsatzgeschwindigkeit nicht überschritten werden dürfen, um Fehler zu vermeiden, und dass ferner solche Fehler sich aus dem Versuchsresultat erkennen lassen. Es wurden im folgenden nur in dieser Hinsicht einwandfreie Versuchsreihen ausgewertet.

Fehlergrenzen.

Fehler der Aktivierungswärme: Versuche mit Stickoxydul ohne Katalysator und Platinnetz zeigen einen Zerfall von durchschnittlich $1^0/_{00}$ der zu messenden Geschwindigkeit, was in der für den homogenen Zerfall bekannten Grössenordnung liegt. Diese Zusatzreaktion kann in dem bestrichenen Intervall von etwa 100° höchstens 0·01 kcal Fehler der Aktivierungswärme bedingen.

Der Zerfall am Platinnetz ist zwar anfänglich 20- bis 40mal rascher als der homogene, fällt aber infolge seiner ausgesprochenen Sauerstoffhemmung[1]) rasch ab. Überdies hat er eine ähnliche Aktivierungswärme wie die hier zu messenden, so dass er im wesentlichen nur eine Parallelverschiebung der Geschwindigkeitsisochoren bewirken kann. Die verbleibende Neigungsänderung aus dieser Quelle kann nur ±0·05 kcal betragen.

Die manometrischen Ablesefehler von ±0·4 mm bewirken im gemessenen Intervall einen Fehler von im Mittel ±0·5 kcal.

Die thermometrischen Ablesefehler von ±1° bewirken einen Fehler von ±0·3 kcal.

Der Heissblaseeffekt, von dem möglicherweise ein Rest auch bei „guten" Versuchen von den Streuungen verdeckt wird, darf auf weitere +0·5 kcal geschätzt werden.

Insgesamt ist somit etwa mit einem Fehler von ±1 kcal zu rechnen, vorbehaltlich natürlicher Schwankungen in den Präparaten. Diese Abschätzung wird durch die Reproduzierbarkeit der Messungen bestätigt.

Fehler der Aktivität: In den Aktivitäten *a* drücken sich alle diese Unsicherheiten etwa in der Grösse 0·3 im Logarithmus, also in einem Faktor 2 aus, innerhalb dessen *a* unbestimmt bleibt. Innerhalb der Grenzen, in denen diese Grösse sonst messbar und überhaupt definiert ist, ist dies befriedigend.

[1]) C. N. Hinshelwood und C. R. Prichard, J. chem. Soc. London **127**, 327. 1925.

Ausgangsmaterial.

Das von der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, in Stahlflaschen zur Verfügung gestellte Stickoxydul wurde mit flüssiger Luft fraktioniert, eine mittlere Fraktion wurde im Kochsalzgasometer gespeichert und stand vor der Verwendung längere Zeit über den Trockenmitteln der Trockenapparatur.

Die Katalysatoren wurden meist aus Carbonaten der betreffenden Metalle pro analysi hergestellt. Die fein gepulverten Carbonate wurden mit Wasser in Porzellanschälchen angeteigt, bis zu bröckeliger Konsistenz getrocknet und durch Zerdrücken zerkleinert; Stücke von 1 bis 2 mm Durchmesser wurden auf Porzellansieben ausgesondert und im Ölpumpenvakuum in Magnesiaschiffchen, die vorher mit dem betreffenden Carbonat feucht ausgestrichen und geglüht waren, bei 1200° in Oxyd übergeführt und stabilisiert. Die Präparate durften mit Säure kein Gas entwickeln. Aufbewahrt wurden sie in zugeschmolzenen Kölbchen. Abweichungen von diesem Vorgehen werden jeweils angegeben werden.

Ergebnisse.

Magnesiumoxyd.

Erste Ordnung der Reaktion.

Füllung vom	mg	Körnerzahl	Ausgangsmaterial	Glühtemp. in °C	Glühdauer in Std.	q_s in kcal	a	Bemerkungen
19. 10. 31	12	2	MgO p. a. Merck	1200	1	34·8	$3\cdot10^{10}$	
28. 10. 31	58	18	MgO p. a. Merck	1200	1	35·3	$1\cdot10^{11}$	Vorige Füllung vermehrt
10. 11. 31	24	25	$MgCO_3$ p. a. Merck	800	1	39·0	$8\cdot10^{11}$	
16. 11. 31	45	35	$MgCO_3$ p. a. Merck	1200	1	37·6	$2\cdot10^{11}$	Luftbehandlung vergiftet nicht
25. 11. 31	63	22	$MgCO_3$ p. a. Merck	800	1	36·3	$1\cdot10^{11}$	
7. 12. 31	70	150	$MgCO_3$ p. a. Merck	800	1	(33·1)	$2\cdot10^{10}$	Voriges Präparat in der Apparatur zerdrückt und vermehrt; Strömungshemmung

Im Mittel: $k' = 0{\cdot}4343\, k = 10^{11} \cdot e^{-\frac{37\,100}{RT}}$.

(Es ist in dieser Gleichung, wie stets an entsprechenden Stellen, die Aktivierungswärme arithmetisch und dementsprechend die Aktivität geometrisch gemittelt worden.) Eine Reihe von Vorversuchen mit Magnesiumoxyd anderer Herstellungsweise ergab ebenfalls Werte von q_s zwischen 36·5 und 38·4 kcal.

Calciumoxyd.

Erste Ordnung der Reaktion.

Füllung vom	mg	Körnerzahl	Ausgangsmaterial	Glühtemperatur in °C	Glühdauer in Std.	q_s in kcal	a
9. 12. 31	30	11	$CaCO_3$ p. a. Kahlbaum	1200	1	34·8	$1 \cdot 10^{11}$

$$\text{Im Mittel: } k' = 0{\cdot}4343\, k = 10^{11} \cdot e^{-\frac{34800}{RT}}.$$

Vorversuche hatten völlig identische Werte ergeben. Calciumoxyd katalysiert die Reaktion sehr genau reproduzierbar.

Strontiumoxyd.

Erste Ordnung der Reaktion.

$SrCl_2 \cdot 6$ aq (de Haën mit Garantieschein) wurde mit destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt und das gekörnte Carbonat wie oben behandelt.

Füllung vom	mg	Körnerzahl	Ausgangsmaterial	Glühtemp. in °C	Glühdauer in Std.	q_s in kcal	a	Bemerkungen
9. 1. 32	115	33	wie oben	1200	1	30·6	$6 \cdot 10^{10}$	Strömungshemmung
13. 1. 32	14	4	„ „	1200	1	33·0	$5 \cdot 10^{11}$	Voriges Präparat
19. 1. 32	14	3	„ „	1200	1	32·5	$3 \cdot 10^{11}$	„ „

$$\text{Im Mittel: } k' = 0{\cdot}4343\, k = 2 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{32000}{RT}},$$

übereinstimmend mit Vorversuchen. 10 Minuten dauernde Behandlung mit ungereinigter Luft in der geheizten Apparatur senkte die Geschwindigkeit auf die Hälfte, ohne die Aktivierungswärme zu beeinflussen.

Bariumoxyd.

Die Versuche mit Bariumoxyd als Katalysator zeigten, dass hier neben dem katalytischen Zerfall des Stickoxyduls (bzw. als dessen hier fassbare Zwischenstufen) noch andere Reaktionen unter chemischer Beteiligung des Bariumoxyds verlaufen, die eine reaktionskinetische

Auswertung der reinen Katalyse vereitelten. Die mannigfachen Erscheinungen der anfänglichen Druckzunahme und nachherigen Druckabnahme in Verbindung mit Gasanalysen und qualitativer Untersuchung der festen Phase sollen hier nicht wiedergegeben werden (siehe die Dissertation). Sie lassen sich zusammenfassend dahin deuten, dass nicht nur der entwickelte Sauerstoff mit Bariumoxyd oberhalb des Dissoziationsdruckes des Bariumperoxyds zu Peroxyd reagiert, sondern dass anscheinend schon unterhalb dieses Sauerstoffdruckes Stickoxydul selbst mit Bariumoxyd Peroxyd gibt. Dieses Zusammenspiel von Sauerstoffabsorption und -freigabe schon von Anfang der Reaktion an verhindert die Messung der Katalyse selbst. Auch geht daneben noch eine weitere Reaktion vor sich, die zu Bariumnitrit oder einem ähnlichen, mit PETER GRIESSchem Reagens reagierenden Körper führt.

Bariumcarbonat.

Die Beschleunigung, auch durch eine grössere Menge von Bariumcarbonat, ist nur ganz unerheblich. Die erkennbare Aktivierungswärme von etwa 55 kcal ist mit der des homogenen Zerfalls identisch.

Zinkoxyd.

Das Präparat, mit dem SCHWAB und SCHULTES[1]) 44·5 kcal gemessen hatten, war inzwischen instabil geworden, jedoch liess sich immerhin an ihm eine Hemmung durch ein Reaktionsprodukt, vermutlich den Sauerstoff (Abfall der Geschwindigkeitskonstante mit fortschreitendem Umsatz) erkennen. Nach Stabilisierung durch Erhitzen war das Präparat leider so unwirksam, dass nur noch schätzungsweise eine Aktivierungswärme von etwa 55 kcal erhältlich war. Andere, bei Rotglut stabilisierte Produkte waren ebenso unwirksam.

Aluminiumoxyd.

Aus $AlCl_3$ (de Haën pro analysi) wurde mit Ammoniak das Hydroxyd dargestellt und nach dem Trocknen zerstossen. Einige Stückchen wurden in die Apparatur gebracht und dort stabilisiert. Beim Glühen nahm hier die Aktivität zunächst zu.

Erste Ordnung der Reaktion.

Füllung vom	mg	Körnerzahl	Ausgangsmaterial	Glühtemperatur °C	q_s in kcal	a
27. 2. 32	59	?	wie oben	600	29·3	$5 \cdot 10^9$

$$\text{Im Mittel: } k' = 0{\cdot}4343\, k = 5 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{29300}{RT}}.$$

1) G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES, Z. physikal. Ch. (B) 3, 265. 1929.

Lanthanoxyd.

Aus $LaCl_3$ (de Haën rein) wurde in der gleichen Weise wie aus $AlCl_3$ das Oxyd dargestellt.

Erste Ordnung der Reaktion.

Infolge der voluminösen Struktur und der sehr hohen Aktivität trat auch bei 12 mg Katalysator schon eine deutliche Strömungshemmung auf. Die erhaltene Gleichung:

$$k' = 0{\cdot}4343 \cdot k = 6 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{28\,000}{RT}}$$

kann daher keine grosse Genauigkeit beanspruchen.

Indiumoxyd.

Reines Indium (Sachtleben A.-G.) wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und gefällt, das Hydroxyd abfiltriert und getrocknet. Die sehr harten Stücke wurden in der Reibschale zerschlagen und in die Apparatur gegeben. Nach kurzem Ausheizen bei 600° war die Geschwindigkeit reproduzierbar.

Über 600° C ist der Zerfall erster Ordnung, bei tieferer Temperatur wird die Ordnung niedriger und nähert sich der nullten, ohne bis 480° C diese zu erreichen. Die Geschwindigkeit hängt nicht vom Partialdruck gleichzeitig anwesenden Sauerstoffs ab. Infolgedessen ist zu formulieren:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k[N_2O]}{1 + b[N_2O]} = \frac{k(a-x)}{1 + b(a-x)}.$$

Diese Gleichung bedeutet[1]) mittelstarke Adsorption und Zerfall erster Ordnung in der adsorbierten Schicht. Eine vollständige Wiedergabe des Druckverlaufs nach dieser Gleichung gelingt indes nicht, so dass wohl eigentlich ein etwas anderes Adsorptionsgesetz als das benutzte LANGMUIRsche, zu wählen wäre (siehe z. B. CASSEL und GLÜCKAUF[2])). Um aber nicht durch mehrere willkürliche Konstanten die Beweiskraft der Ergebnisse abzuschwächen, wurde unter Vorbehalt nach obiger Gleichung ausgewertet. Sie lautet integriert:

$$k_{\text{mon}} + b \cdot \frac{x}{t} = k,$$

wo

$$k_{\text{mon}} = \frac{\log \frac{a}{a-x}}{t}$$

---

[1]) Siehe z. B.: C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, S. 141. Deutsch von E. PIETSCH und G. WILCKE, Leipzig 1928. G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 157, Berlin 1931.

[2]) H. CASSEL und E. GLÜCKAUF, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 427. 1930.

ist. Trägt man k_{mon} gegen $\frac{x}{t}$ auf, so gibt der Neigungstangens die Adsorptionskonstante b, der Abschnitt auf der k_{mon}-Achse die Geschwindigkeitskonstante k. Versuche mit geringem Anfangsdruck zeigten in der Tat nur geringe Abweichungen von der Geradlinigkeit, so dass ihre Auswertung berechtigt erschien. Sie lieferten

$$q_s = 27\cdot5 \text{ bis } 30 \text{ kcal},$$

und für die Adsorptionswärme λ_{N_2O} des Stickoxyduls:

$$\lambda_{N_2O} = 30 \text{ bis } 36 \text{ kcal}.$$

Die Kurven der Versuche mit hohen Drucken waren dagegen stark gekrümmt im Sinne einer Erhöhung von k_{mon} gegen das Ende zu. Aus den Enden dieser Kurven ergäbe sich

$$q_s = 28 \text{ bis } 29 \text{ kcal}$$

und $$\lambda_{N_2O} = 25 \text{ bis } 27 \text{ kcal}.$$

Im Mittel sei gesetzt:

$$q_s = 28\cdot5 \text{ kcal}, \quad \lambda_{N_2O} \approx 25 \text{ bis } 36 \text{ kcal}.$$

Cadmiumoxyd.

$CdCO_3$ (Merck reinst) wurde wie die Erdalkalicarbonate behandelt. Glühtemperatur 600° C (bei 850° verschwindet jede Wirksamkeit, die Körner werden klein und glänzend). Die scheinbare Reaktionsordnung ist höher als die erste, d. h. die relative Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Umsatz ab. Es wurde daher eine Hemmung durch Sauerstoff vermutet, die durch Zusatz einer bekannten Menge Sauerstoff auch bestätigt werden konnte. Nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k\,[N_2O]}{1 + 2b\,[O_2]}$$

ergab der Vergleich von Zusatzversuchen und zusatzfreien Versuchen:

$$2b_{O_2} = 0\cdot0028 \quad \text{bei } 450° \text{ C},$$
$$2b_{O_2} = 0\cdot00089 \quad \text{,, } 514° \text{ C},$$

was einer Adsorptionswärme des Sauerstoffs an den aktiven Stellen von

$$\lambda_{O_2} \approx 20 \text{ kcal}$$

entspricht.

Für den zusatzfreien Einzelversuch lautet die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}.$$

Daraus folgt:

$$k_{\text{mon}} + b \cdot x k_{\text{mon}} = k.$$

Auftragung von k_{mon} gegen $x k_{\text{mon}}$ liefert daher b als Neigungstangens und k als Abschnitt auf der k_{mon}-Achse. Diese Werte sollen b_{diff} und k_{diff} heissen.

Integriert lautet die Gleichung nach Umformung:

$$\frac{x}{t} = \left(a + \frac{1}{b}\right) k_{mon} - \frac{k}{b}.$$

Auftragung von k_{mon} gegen $\frac{x}{t}$ liefert daher $\left(a + \frac{1}{b}\right)$ als Neigungstangens und $\frac{k}{b}$ als Abschnitt. Diese Werte sollen k_{int} und b_{int} heissen. Die Resultate sind:

a in mm Hg	T ° abs.	k_{diff}	k_{int}	b_{diff}	b_{int}
106	801	0·398	0·359	0·00375	0·00219
101	785	0·23	0·23	0·00265	0·00264
109	739	0·06	0·064	0·0045	0·0050
119	714	0·021	0·019	0·014	0·0128

Die Übereinstimmung beider Methoden bestätigt die angenommene Kinetik. Es ergibt sich

$$q_s = 36{\cdot}6 \pm 2 \text{ kcal}$$

und

$$\lambda_{O_2} = 20 \pm 3 \text{ kcal},$$

in Übereinstimmung mit den Zusatzversuchen.

Unwirksame Stoffe.

Ganz ohne Einfluss auf den Stickoxydulzerfall sind ausser Bariumcarbonat und dem hier benutzten Zinkoxyd auch noch Calciumchlorid, Calciumfluorid, Galliumoxyd und nach allgemeiner Erfahrung Siliciumdioxyd als Quarz.

Gesamtergebnis.

Katalysator	q_s in kcal	a	Kinetik
MgO	37·0	$1 \cdot 10^{10}$	I. Ordnung
CaO	34·8	$1 \cdot 10^{11}$	I. „
SrO	32·0	$2 \cdot 10^{11}$	I. „
ZnO	> 40	—	Sauerstoffhemmung
CdO	36·6	—	Sauerstoffhemmung, $\lambda_{O_2} \approx 20$ kcal
$^1/_2\ Al_2O_3$	29·3	$5 \cdot 10^{9}$	I. Ordnung
$^1/_2\ In_2O_3$	28·5	$2 \cdot 10^{10}$	Gebrochene Ordnung, $\lambda_{N_2O} \approx 30$ kcal
$^1/_2\ La_2O_3$	28·0	$6 \cdot 10^{11}$	I. Ordnung

Besprechung der Ergebnisse.

Die Aktivierungswärme als Stoffkonstante.

Wie in der Einleitung hervorgehoben, sollten sich Unterschiede in der Herstellung und Vorbehandlung ein und desselben Katalysators nicht in der Art der aktiven Zentren, d. h. der Aktivierungswärme,

sondern nur in ihrer Zahl, d. h. der Aktivität, ausdrücken. Diese Forderung wird für unser Beispiel durch die Versuche direkt bestätigt. Zunächst geht die Gleichwertigkeit der aktiven Zentren daraus hervor, dass am Strontiumoxyd (S. 75) die scheinbare Aktivierungswärme durch eine partielle Vergiftung des Katalysators mit Luft (CO_2?) nicht verändert wird, obgleich die Geschwindigkeit auf etwa die Hälfte herabgesetzt worden ist. Eine ähnliche Konstanz der Aktivierungswärme am Kupferoxyd beim Sintern stellten auch SCHWAB und SCHULTES[1]) für dieselbe Reaktion fest.

Vielleicht noch wesentlicher ist, dass das Herstellungsverfahren des Katalysators nur einen geringen Einfluss auf die scheinbare Aktivierungswärme hat. Bei Magnesiumoxyd z. B. (S. 74) schwankt q_s nur zwischen 35 und 39 kcal. Dies bleibt zwar nicht hinter den Unterschieden von Oxyd zu Oxyd zurück, weist aber doch darauf hin, dass die aktiven Zentren verschiedener Herkunft annähernd gleichen Energieinhalt haben. (Dass SCHWAB und SCHULTES (loc. cit.) für Magnesiumoxyd demgegenüber nur 29 kcal gemessen haben, liegt daran, dass damals nicht eigentlich scheinbare Aktivierungswärmen, sondern infolge einer nur kursorischen Auswertung der Kinetik sogenannte Bruttoaktivierungswärmen (siehe SCHWAB[2])) bestimmt wurden.)

Die Adsorptionswärmen.

Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Cadmiumoxyd von 20 kcal und die grössenordnungsmässig gleiche von Stickoxydul an Indiumoxyd ist bedeutend grösser als die Adsorptionswärmen, die man als Durchschnittswerte („integrale Absorptionswärme“) calorimetrisch bei Gasadsorptionen erhält und die stets unter 10 kcal liegen. Hingegen fallen sie gerade in die Grössenordnung der bei äusserst kleinen Belegungsdichten an katalytisch aktiven Adsorbentien gemessenen „ersten“ Adsorptionswärmen, die mehrere 10 kcal betragen können[3]). Das dürfte bedeuten, dass, wie gewöhnlich, nicht die adsorbierende Gesamtoberfläche für die Reaktion wirksam ist, sondern eben nur die aktiven Stellen erhöhten Adsorptionspotentials.

---

[1]) G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 265. 1929. [2]) G.-M. SCHWAB, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 311. 1928. [3]) Siehe dazu z. B.: G.-M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, S. 152, Berlin 1931.

Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungswärme von den Eigenschaften des Oxyds.

Einleitend wurde unter anderem eine Anschauung erörtert, nach der für in ihren sonstigen Eigenschaften sehr ähnliche Oxyde die Aktivierungswärme der Summe der Ionenradien symbat sein sollte. Die vorliegenden Versuche an den Oxyden der Erdalkalien scheinen jedoch auf einen reziproken Zusammenhang hinzuweisen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Katalysator	Gitterabstand in Å[1]	q_s in kcal
MgO	2·10	37·0
CaO	2·40	34·8
SrO	2·57	32·0
CdO	2·35	36·6

Man sieht, dass im Gegenteil ein Anstieg der Aktivierungswärme mit sinkendem Gitterabstand innerhalb der Erdalkaligruppe vorhanden ist, wenn auch die Unterschiede recht gering sind.

Es ist möglich, dass das Versagen einer an dem Zerfall von Alkylderivaten (S. 66) in gewissem Umfange bewährten Regel eine Eigenart des Stickoxydulzerfalls ist. Diese Reaktion ist nämlich nach HERZBERG[2]) in homogener Phase nicht eine nach dem POLANYI-LONDONschen Deformationsschema zu behandelnde adiabatische Umlagerung, sondern kann nur als eine Art Prädissoziation verstanden werden, entspricht also vielleicht auch in der Grenzfläche den studierten organischen Beispielen nicht.

Eine Deutungsmöglichkeit der gefundenen Ähnlichkeit aller scheinbaren Aktivierungswärmen an Oxyden wäre die Annahme, dass nicht das Metallion, sondern nur das Sauerstoffion des Oxyds katalytisch wirksam ist, und der Einfluss des Kations über dieses geht und somit sekundärer Natur ist. Die Versuche jedoch, die die Unwirksamkeit von SiO_2, Ga_2O_3, $CaCl_2$, CaF_2 und $BaCO_3$ zeigen, schliessen wohl sowohl eine alleinige Wirksamkeit des Kations wie auch des Sauerstoffions aus.

---

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 599, Berlin 1931. [2]) E. HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) 17, 68. 1932.

Der Einfluss der Stellung des Metallions im periodischem System auf die Aktivierungswärme.

Im untenstehenden Schema ist in einem Ausschnitt des periodischen Systems neben dem Element die scheinbare Aktivierungswärme des Stickoxydulzerfalls an seinem Oxyd in Kilogrammcalorien angegeben:

IIa			IIb			IIIa			IIIb			IVa		
Be	↑ gross					*B*	—	—				*C*	—	—
Mg	37·0	I				*Al*	↑ 29·3	I				*Si*	↑	
Ca	34·8	I				*Sc*	—	—				*Ti*		
			Zn	↑ 40	$>$I				*Ga*	↑ unwirksam				
Sr	32·0	I				*Yt*	—	—				*Zr*	—	—
			Cd	36·6	$>$I				*In*	28·5	$<$I			
Ba	—	—				*La*	28·0	I				*Hf*	—	—

Die Pfeile geben die Richtung steigender Aktivierungswärme an. Unveröffentlichte Messungen von SCHULTES in unserem Laboratorium ermöglichten es, die Zusammenstellung durch die Angabe zu vervollständigen, dass die Bruttoaktivierungswärme an Berylliumoxyd gegen 50 kcal beträgt, ferner die an Siliciumdioxyd ganz bedeutend grösser ist als die an Titandioxyd. In allen Gruppen steigt die Aktivierungswärme ganz eindeutig von unten nach oben. Es bleibe dahingestellt, was das physikalisch bedeutet. Auch sei daran erinnert, dass hier stets scheinbare Aktivierungswärmen betrachtet werden, weil die Adsorptionswärme des Stickoxyduls an den meisten Oxyden wegen der ersten Reaktionsordnung nicht bestimmbar ist. Die wahren Aktivierungswärmen können demnach ein ganz anderes Verhalten zeigen, doch erscheint obiger systematischer Gang wohl um so bemerkenswerter.

Geschwindigkeitsgleichung und periodisches System.

Soweit Ergebnisse vorliegen, hängt auch die Kinetik des Stickoxydulzerfalls von der Stellung des Oxydkations im periodischen System der Elemente ab. In der zuletzt gegebenen Zusammenstellung bedeutet I: erste Ordnung, $<$I: gebrochene Ordnung wegen mittelstarker Stickoxyduladsorption, $>$I: erhöhte Ordnung wegen hemmender Sauerstoffadsorption. Bei allen untersuchten Oxyden aus den Hauptgruppen der zweiten und dritten Gruppe war eine Abweichung von der ersten Ordnung nicht erkennbar, dagegen ist der Zerfall an den drei untersuchten Oxyden aus den Untergruppen merklich ge-

hemmt, an Zinkoxyd und Cadmiumoxyd durch Sauerstoff, an Indiumoxyd durch Stickoxydul selbst[1]). Es scheint also die Adsorption an den Oxyden mit nicht edelgasschaligem Kation stärker zu sein, als an denen mit edelgasschaligem Kation. Dies hängt wohl mit der stärkeren Deformationswirkung dieser Kationen (FAJANS[2])) zusammen. Jedoch scheint nach den q_s-Werten die blosse stärkere Adsorption noch keine stärkere Aktivierung zu bedeuten, so dass die zur chemischen Auflockerung des Stickoxyduls führende Deformation von anderer Natur sein dürfte.

Auch bei dieser Regelmässigkeit muss also auf eine Deutung verzichtet werden, und es sei nur auf den bemerkenswerten Zusammenhang hingewiesen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur konstruiert und erprobt, in der die Kinetik von Gasreaktionen an gekörnten Katalysatoren quasistationär nach dem Thermosyphonprinzip gemessen werden kann.

Nach dieser Methode wurden Kinetik und scheinbare Aktivierungswärme des Stickoxydulzerfalls an Metalloxyden der zweiten und dritten Gruppe des periodischen Systems untersucht.

In allen untersuchten Gruppen steigt die Aktivierungswärme mit sinkender Ordnungszahl des Kations, während die Unterschiede von Gruppe zu Gruppe unsystematisch zu sein scheinen.

An den Oxyden der Hauptgruppen verläuft die Reaktion nach erster Ordnung, an denen der Nebengruppen wird sie durch die starke Adsorption entweder des Stickoxyduls selbst oder des Sauerstoffs gehemmt.

Für die in dieser Arbeit benutzten Hilfsmittel möchten wir Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. H. WIELAND als Direktor des Laboratoriums, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, herzlichst danken.

---

[1]) Nach unseren neuesten, noch nicht abgeschlossenen Messungen tritt auch an Kupfer-(2)-oxyd eine Sauerstoffhemmung auf. [2]) K. FAJANS, Radioelements and Isotops, Chemical Forces and optical Properties of substances, New York 1931.

München, Chem. Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften.
Januar 1933.

Über den Energieaustausch an der Grenzfläche Platin | Wasserstoff.

Von

H. H. Rowley und K. F. Bonhoeffer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 33.)

Es wird der Akkommodationskoeffizient von Wasserstoff an Platin und seine Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Parawasserstoffgehalt bestimmt.

Treffen Gasmoleküle mit einem festen Körper zusammen, so wird ein Teil derselben adsorbiert und der Rest reflektiert. Diese Reflexion kann elastisch oder unelastisch sein. Ob Reflexion oder Adsorption erfolgt, hängt davon ab, ob die beim unelastischen Stoss eventuell erfolgende Energieentziehung so gross ist, dass das Gasmolekül nach dem Stoss die Anziehungskräfte der Oberflächenmoleküle nicht mehr überwinden kann. In diesem Falle bleibt es adsorbiert. Experiment[1]) und Theorie[2]) zeigen, dass unter Umständen die Reflexionsprozesse einen grossen Bruchteil ausmachen, besonders wenn die Gasmoleküle leicht sind (He, H_2). Der Energieaustausch zwischen Festkörper und Gas wird im allgemeinen sowohl durch die unelastischen Reflexionen als auch durch Adsorption und Wiederverdampfung bewirkt. Die Grösse des Energieaustauschs kann gemessen werden, wenn Gas und Festkörper verschiedene Temperatur haben. Als quantitatives Mass hierfür wird der KNUDSENsche Akkomodationskoeffizient

$$a = \frac{T_g - T_g'}{T_g - T_f}$$

für lim $T_g = T_f$ gewählt, wobei T_f die Temperatur des festen Körpers, T_g die Temperatur der auftreffenden, T_g' die Temperatur der reflektierten Gasmoleküle ist. An Stelle von T_g bzw. T_g' tritt, wenn die Geschwindigkeitsverteilung keine MAXWELLsche ist, die Temperatur, welche der mittleren Energie der Moleküle entspricht. Aus der Untersuchung der katalytischen Umwandlung der beiden Wasserstoffmodifi-

[1]) Siehe z. B. die Versuche von STERN und Mitarbeitern, Z. Physik **53**, 766. 1929. **61**, 95, 766. 1930. **73**, 348. 1931. ELLET und Mitarbeitern, Physic. Rev. **31**, 643. 1928. **34**, 493. 1929. **38**, 977. 1931. ZABEL, Physic. Rev. **42**, 218. 1932. ROBERTS, Pr. Roy. Soc. **129**, 146. 1930. **135**, 192. 1932. Trans. Farad. Soc. **28**, 395. 1932. [2]) C. ZENER, Physic. Rev. **37**, 556. 1931. **40**, 335. 1932. JACKSON und MOTT, Pr. Roy. Soc. (A) **137**, 703. 1932.

kationen an Metallen hatte sich schliessen lassen[1]), dass für H_2 an *Pt* der Energieaustausch bei hohen Temperaturen im wesentlichen auf Kondensation (in atomarer Form) und Wiederverdampfung, bei tiefen auf unelastischer Reflexion (an einer vorher gebildeten Adsorptionsschicht) beruht. Es schien uns nun wünschenswert, den Akkomodationskoeffizienten quantitativ zu bestimmen. Bereits von KNUDSEN[2]) und von SODDY und BERRY[3]) wurden einige solche Messungen von H_2 an *Pt* ausgeführt. SODDY und BERRY geben als Akkomodationskoeffizienten von H_2 an blankem Platinband die Werte 0·24 bei Zimmertemperatur und 0·25 bei −75° an.

Durch neuere Untersuchungen hat es sich aber herausgestellt, dass Adsorptionsschichten, die in den alten Arbeiten nicht genügend berücksichtigt werden, einen sehr grossen Einfluss auf die Akkomodation haben können; so fand ROBERTS[4]), dass der von SODDY und BERRY gemessene Akkomodationskoeffizient von Helium an Wolfram wegen solcher Adsorptionsschichten um das Zehnfache zu hoch gemessen war. Aber nicht nur eine Wiederholung, sondern auch eine Erweiterung der Messungen von SODDY und BERRY schien geboten, und zwar zu tiefen Temperaturen hin. Es schien nämlich hier durch Verwendung verschiedener Para—Orthowasserstoff-Gemische möglich, einen Einblick in den Energieaustausch für Molekularrotationen zu bekommen. Aus neueren Versuchen über den „Radiometereffekt“ hat KNUDSEN[5]) geschlossen, dass der Akkomodationskoeffizient für Rotation und Translation gleich sei. Dies ist nicht gut verständlich, wenn, wie wir annehmen, die Akkomodation durch unelastische Reflexion und nicht durch partielle Kondensation und Wiederverdampfung zustande kommt. Direkte Messungen liegen nicht vor. Versuche von VAN WIJK[6]), in denen die Intensitätsverteilung der Bandenemission von Wasserstoff gemessen wurde, welcher sich zwischen verschieden temperierten Platten befand, führten nur zu dem qualitativen Nachweis einer Rotationsakkomodation.

Durchführung der Versuche.

Die Versuche bestanden in der Bestimmung der Wärmeabgabe eines elektrisch geheizten Drahtes bei niederen Wasserstoffdrucken.

[1]) K. F. BONHOEFFER und A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931. [2]) M. KNUDSEN, Ann. Physik **34**, 593. 1911. **31**, 205. 1910. [3]) SODDY und BERRY, Pr. Roy. Soc. (A) **83**, 254. 1910. **84**, 576. 1911. [4]) J. K. ROBERTS, loc. cit. [5]) M. KNUDSEN, Ann. Physik **6**, 129. 1930. [6]) W. R. VAN WIJK, Z. Physik **75**, 584. 1932.

Es kann die von SCHLEIERMACHER angegebene Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit einfach auf niedere Drucke übertragen werden, wobei nur hinzukommt, dass der Zustand der Drahtoberfläche und der Gasdruck genau bekannt sein muss. Ausserdem muss darauf geachtet werden, dass das von BUSCH[1]) angegebene Kriterium für eine stabile gleichmässige Temperaturverteilung längs eines Drahtes erfüllt ist[2]).

Als Messgefässe dienten zylindrische Glasrohre von 10 mm lichter Weite Durchmesser und ungefähr 20 cm Länge mit einem axial gespannten *Pt*-Draht. Es kam im Laufe der Versuche eine grössere Zahl zur Verwendung. Die Dicke des Platindrahtes betrug 0·05 und 0·15 mm, die Länge etwa 18 cm. Ein kleines Glasgewicht hielt den Draht auch beim Glühen straff gespannt und verhinderte hierdurch eine Berührung mit der Wand. Die Temperatur wurde aus dem Widerstand des Drahtes berechnet. Der Widerstand wurde aus Spannung und Stromstärke ermittelt. Der Einfluss der Wärmeableitung durch die Enden wurde dadurch eliminiert, dass die Messung der Spannung zwischen zwei Punkten des Drahtes geschah, die etwa 1·7 cm von den Drahteinschmelzstellen entfernt lagen. Zu diesem Zweck waren an diesen Stellen zwei dünne (0·02 mm) Platindrähte an den Widerstandsdraht angeschweisst, die durch besondere Einschmelzung in das Gefäss eingeführt wurden.

Die Druckmessung geschah durch ein MacLeod, dessen *Hg*-Dämpfe durch flüssige Luft ferngehalten wurden. Da das Messgefäss nicht stets auf Zimmertemperatur war, musste der sich nach KNUDSEN einstellende Druckunterschied zwischen ihm und dem Manometer berücksichtigt werden. In einem Druckgebiet wie dem vorliegenden, in welchem der Quotient $\frac{\text{Rohrdurchmesser } d}{\text{freie Weglänge } \lambda}$ den Wert von 1·6 bis 6 hat, gilt, wie ROBERTS[3]) nachwies, die empirische Beziehung

$$p_1 - p_2 = \frac{\lambda_0 \cdot 10^4}{7{\cdot}2 \cdot d}(T_1 - T_2),$$

wobei λ_0 die mittlere freie Weglänge bei 0° und 760 mm Druck ist. Diese Korrektur wurde hier angebracht.

Jedes Gefäss wurde vor der Benutzung mit dem Widerstandsdraht zusammen im Hochvakuum 8 bis 16 Stunden auf 350° erhitzt. Vor Fett- und *Hg*-Dämpfen blieb es durch zwei Flüssige-Luft-Fallen geschützt. Der Draht selbst wurde daraufhin $^1/_2$ Stunde im Sauerstoff geglüht zur Verbrennung vorhandener organischer Substanzen

[1]) H. BUSCH, Ann. Physik **64**, 401. 1921. [2]) Siehe dazu eine demnächst erscheinende Mitteilung von A. FARKAS und dem einen von uns (R.). [3]) ROBERTS, loc. cit.

an der Drahtoberfläche (Carbide?), und sodann zur Entfernung des Sauerstoffs ebensolange in Wasserstoff und schliesslich zur Entfernung des Wasserstoffs im Vakuum (Temperatur stets etwa 800°) erhitzt. Die an einem solchen Draht gemessene Wärmeabgabe war reproduzierbar. Zwischen den einzelnen Versuchen wurde der Wasserstoff, der mit dem Draht bei tiefen Temperaturen (höchstens Zimmertemperaturen) in Kontakt gewesen war, durch einfaches Ausheizen von 1 Minute im Vakuum genügend entfernt. Wurde Elektrolytbombenwasserstoff verwendet, der durch *Pt*-Asbest gereinigt war und durch einen Hahn eingeleitet wurde, so zeigten die Versuche ein langsames Ansteigen der Wärmeabgabe unter sonst konstanten Bedingungen. Wasserstoff, der durch eine *Pd*-Kapillare eingefüllt wurde, ergab jedoch völlig reproduzierbare Werte.

Die Berechnung der Akkomodationskoeffizienten geschah folgendermassen: Die von einem zylindrischen Draht (Durchmesser d und Länge l) abgegebene Wärme ist

$$W = a \cdot n \cdot C \cdot (T - T_a) \cdot l \cdot d \cdot \pi.$$

Dabei ist a der Akkomodationskoeffizient, n die Zahl der sekundlich pro Quadratzentimeter auftreffenden Moleküle:

$$n = \frac{p}{(2\pi m k T_a)^{1/2}}$$

(p = Druck in Dyn/cm², m = Masse des Moleküls, k = BOLTZMANNsche Konstante $1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad), C die spezifische Wärme eines Moleküls bei konstantem Volumen, T und T_a die Temperatur des Drahtes bzw. der auftreffenden Moleküle. Die Temperatur der auftreffenden Moleküle T_a kann bei den hier verwendeten niedrigen Drucken gleich der Temperatur der Wand gesetzt werden.

Für die spezifische Wärme C pro Molekül sollte eigentlich der Wert βk eingesetzt werden, wobei 2β die Zahl der Freiheitsgrade im klassischen Gebiet ist und bei tiefen Temperaturen temperaturabhängig wird. Nach LANGMUIR ist es aber richtiger, statt dessen den Wert $\left(\beta + \frac{1}{2}\right) \cdot k$ zu verwenden, wodurch dem Umstand Rechnung getragen wird, dass die mittlere kinetische Energie der auftreffenden Moleküle dadurch vergrössert erscheint, dass die schnellen Moleküle verhältnismässig mehr zum Wärmeaustausch beitragen als die langsamen[1]). Die β-Werte wurden den Messungen von EUCKEN[2]) entnommen.

[1]) Über die Grösse dieser Vernachlässigung siehe z. B. BLODGETT u. LANGMUIR, Physic. Rev. **70**, 78. 1932. [2]) A. EUCKEN u. K. HILLER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 142. 1929.

Versuchsergebnisse.

An einem in der oben angegebenen Weise behandelten *Pt*-Draht findet man z. B. folgende Werte unter den in Tabelle 1 genannten Bedingungen. Man erkennt aus ihr die Druckunabhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten im untersuchten Gebiet.

Tabelle 1. Akkomodationskoeffizient von H_2. Drahtdurchmesser 0·05 mm. Zellendurchmesser 10 mm. Drahtlänge 181 mm. Wandtemperatur –185° C.

Druck mm	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Widerstand in Ohm	Temp. ° *K*	Watt/cm	β	α
0·031	0·035	0·154	4·40	109	0·000298	1·69	0·365
0·031	0·040	0·189	4·72	118	0·000417	1·72	0·353
0·031	0·045	0·229	5·10	129	0·000570	1·75	0·348
0·038	0·040	0·179	4·47	111	0·000396	1·70	0·359
0·038	0·045	0·215	4·77	120	0·000535	1·73	0·344
0·038	0·050	0·258	5·16	130	0·000712	1·75	0·346
0·23	0·1002	0·469	4·67	117	0·00259	1·72	0·346
0·23	0·1302	0·774	5·93	152	0·00556	1·86	0·319
0·23	0·1402	0·940	6·69	173	0·00725	1·94	0·300
0·23	0·1500	1·200	8·00	210	0·00995	2·06	0·270
0·27	0·1198	0·598	4·99	126	0·00396	1·75	0·342
0·27	0·1298	0·697	5·37	136	0·00498	1·79	0·336
0·27	0·1400	0·816	5·83	149	0·00631	1·85	0·332
0·27	0·1600	1·226	7·66	200	0·01080	2·04	0·278

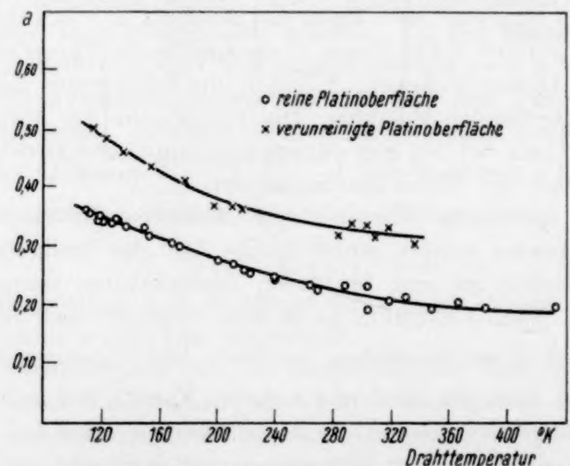


Fig. 1. Akkomodationskoeffizient von Wasserstoff.

H_2-Druck 0·03 bis 0·3 mm *Hg*; bei den Drahttemperaturen bis 200° abs. betrug die Temperatur der Wand 88° abs.; von 200 bis 300° abs. 193° abs., oberhalb 300° abs. 273° abs.

Fig. 1 gibt die vollständigen Messergebnisse für den reinen Platindraht in H_2 in einem Temperaturintervall von 110° bis 450° abs. wieder.

Die Werte bei Zimmertemperatur stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von SODDY und BERRY. Zu tiefen Temperaturen hin steigt der Akkomodationskoeffizient langsam an. Ähnliches ist von BLODGETT und LANGMUIR für H_2 an Wolfram gefunden worden. Der negative Temperaturkoeffizient steht im Gegensatz zu dem Verhalten von Helium[1]) und zu gewissen theoretischen Erwartungen.

Mit der von uns angewandten Methode waren die Temperaturdifferenzen zwischen auftreffenden Molekülen und Draht bisweilen recht gross. Der gute Anschluss, der bei verschiedenen Badtemperaturen gefundenen Akkomodationskoeffizienten zeigt aber, dass hierdurch keine beträchtlichen Fehler entstanden sind.

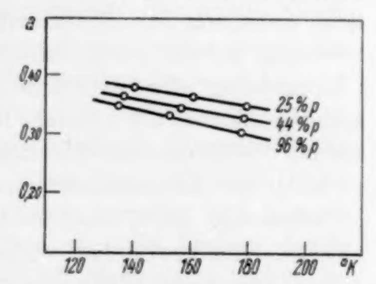


Fig. 2. Akkomodationskoeffizient von Wasserstoff mit verschiedenem Parawasserstoffgehalt an Platin.

Bei öfterem Einlassen und Auspumpen von Wasserstoff oder bei unvorsichtigem Arbeiten werden beträchtlich höhere Werte des Akkomodationskoeffizienten gefunden. Dies beruht darauf, dass trotz der flüssigen Luftfallen irgendwelche Verunreinigungen in das Messgefäss und auf den Draht gelangen. Sie werden wohl durch die Ausfriergefässe hindurch mitgerissen. Die obere Kurve zeigt die Daten des Akkomodationskoeffizienten für einen so verunreinigten Draht.

Das Hauptinteresse war dem Unterschied im Verhalten von gewöhnlichem Wasserstoff und Parawasserstoff zugewandt. Die vorläufigen Messungen wurden mit etwa 50% Para—Ortho-Gemischen ausgeführt, die wir uns mit Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft herstellten. Die endgültigen Messungen wurden mit hochkonzentriertem Parawasserstoff, den uns Fräulein CREMER im Kältelaboratorium der Reichsanstalt freundlichst herstellte und zusandte, ausgeführt. Die Fig. 2 enthält die Resultate einer typischen Versuchsreihe. Die Werte von gewöhnlichem Wasserstoff liegen gegenüber Fig. 1 etwas erhöht, was auf geringe Verunreinigung des Drahtes zurückzuführen ist.

Man erkennt, dass hochkonzentrierter Parawasserstoff bei tiefen Temperaturen einen kleineren Akkomodationskoeffizienten besitzt als

[1]) ROBERTS loc. cit.

gewöhnlicher Wasserstoff. Hieraus kann man schliessen, dass der Akkomodationskoeffizient für die Rotationsenergie kleiner ist als für die Translationsenergie, da die Rotationsenergie im Parawasserstoff einen grösseren Anteil am Energieinhalt hat.

Schliesslich seien noch Versuche über den Einfluss einer Sauerstoffadsorption auf den Akkomodationskoeffizienten angeführt. Wie LANGMUIR[1]) fand, wird Sauerstoff erst dann von Platin adsorbiert, wenn es „aktiviert" ist, d. h. wenn es durch eine Behandlung bei nicht zu hoher Temperatur (300°) in einer Knallgasatmosphäre in einen katalytisch wirksamen Zustand gebracht worden ist. Eine wesentliche Änderung des Akkomodationskoeffizienten durch eine solche Aktivierung konnte nicht beobachtet werden. Die damit verbundene „Aufrauhung" der Oberfläche war für Reflexionsprozesse anscheinend nicht grösser als die normale Rauhigkeit. Wird nun mit diesem aktivierten Platin Sauerstoff in Berührung gebracht und dann abgepumpt, so steigt der Akkomodationskoeffizient von 0·35 (bei etwa 120° abs.) auf etwa 0·5. Die Grösse des Effekts war nicht vollkommen reproduzierbar. Ein gewöhnlich vorbehandelter (nicht aktivierter) *Pt*-Draht zeigte aber diesen Effekt nie, offenbar, weil kein Sauerstoff adsorbiert wurde. Durch Erhitzen in Wasserstoff wurde der Sauerstoff wieder entfernt, und der niedrigere Akkomodationskoeffizient wurde wieder gefunden.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die Diskussion gehen wir am zweckmässigsten von einem Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von ROBERTS[2]) an Helium aus. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Rotationsenergie des Wasserstoffs nur sehr wenig angeregt und der bei diesen Temperaturen gemessene Akkomodationskoeffizient wird im wesentlichen den Akkomodationskoeffizienten der reinen Translationsenergie darstellen. Wasserstoff verhält sich eben hier in thermischer Beziehung schon sehr ähnlich wie ein einatomiges Gas. Vergleicht man nun aber den Akkomodationskoeffizienten von Wasserstoff an Platin mit dem von Helium an Wolfram, so findet man etwa 0·35 an Stelle von 0·025. Da die Masse des Wasserstoffmoleküls kleiner als die des Heliums ist, die Massen von Platin und Wolfram aber annähernd gleich sind, wäre bei Abwesenheit von Adsorptionsschichten ein kleinerer Akkomodationskoeffizient des Wasserstoffs als der des Heliums zu erwarten, da

[1]) J. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **40**, 1361. 1918. [2]) ROBERTS, loc. cit.

nach der Theorie von BAULE[1]) bei Zusammenstössen zwischen Gasmolekülen und Oberflächenatomen fester Körper der Energieaustausch um so vollständiger vor sich geht, je kleiner die Massendifferenz zwischen den stossenden Teilchen ist. Der grosse Wert 0·35 zeigt, dass die Reflexion an einer Adsorptionsschicht von Wasserstoff vor sich geht. Die hier gefundene Temperaturabhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten, ein Fallen des Akkomodationskoeffizienten mit steigender Temperatur, ist dem Befund von ROBERTS an Helium entgegengesetzt. Jede Theorie des Akkomodationskoeffizienten für einatomige Gase liefert ein Steigen des Akkomodationskoeffizienten mit steigender Temperatur, so wie es von ROBERTS gefunden wurde. Auch der negative Temperaturkoeffizient wird mit der vorhandenen Adsorptionsschicht zu deuten sein. Die Temperatur, bei welcher der Abfall des Akkomodationskoeffizienten merklich werden sollte, ist im wesentlichen durch die DEBYEsche charakteristische Temperatur des Kristallgitters der Oberfläche gegeben. Diese liegt aber bei diesen lockeren Adsorptionsschichten wahrscheinlich bei sehr viel tieferen Temperaturen als den hier erreichten. Der langsame Anstieg, der in Wirklichkeit gefunden wird, kann nicht durch die grössere Dichte der Adsorptionsschicht bei tiefen Temperaturen erklärt werden, da man dann eine Druckabhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten hätte finden müssen, was nicht der Fall war. Er könnte darauf zurückzuführen sein, dass wir bei der Temperatur der flüssigen Luft die lockere VAN DER WAALSsche Adsorption vor uns haben und bei Zimmertemperatur die festere atomare (Aktiv-) Adsorption, wie das jetzt bei vielen Metallen festgestellt worden ist.

Die Diskussion der Versuche mit hochkonzentriertem Parawasserstoff gibt aber noch einen anderen Hinweis. Aus dem Unterschied zwischen der Akkomodation von gewöhnlichem und Parawasserstoff kann man die Akkomodationskoeffizienten für Translation und Rotation gesondert bestimmen, wenn man die Rotationsakkomodation für Para- und Orthowasserstoff gleichsetzt. Man findet dann z. B. aus dem oben angeführten Versuch Fig. 2, dass der bei 140° abs. und 170° abs. gemessene Akkomodationskoeffizient des gewöhnlichen Wasserstoffs sich folgendermassen nach der Gesellschaftsrechnung zusammensetzt:

$$140^\circ \text{ abs. } a_{\text{trans}} = 0{\cdot}43,\quad a_{\text{rot}} = 0{\cdot}26,$$
$$170^\circ \text{ abs. } a_{\text{trans}} = 0{\cdot}44,\quad a_{\text{rot}} = 0{\cdot}18.$$

[1]) BAULE, Ann. Physik 44, 145. 1914. Siehe auch ZENER und JACKSON und MOTT, loc. cit.

Der Akkomodationskoeffizient ist also wesentlich kleiner für den Rotationsausgleich als für den Translationsausgleich. Es scheint ferner so, als ob der Rotationsakkomodationskoeffizient einen stark negativen Temperaturkoeffizienten besitzt; dieser kann die Ursache dafür sein, dass auch der gemessene Koeffizient der Gesamtakkomodation schwach negativ ist. Die bei der Berechnung gemachten Annahmen sind aber zu unsicher, um bezüglich des errechneten Akkomodationskoeffizienten der Translation sichere Schlüsse auf dessen Temperaturabhängigkeit zuzulassen.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Akkomodationskoeffizient von H_2 am blanken Platin gemessen. Er ergibt sich bei Zimmertemperatur zu 0·22 in guter Übereinstimmung mit Angaben von Knudsen, Soddy und Berry. Er steigt mit abnehmender Temperatur und beträgt bei 110° abs. 0·37, unabhängig vom Druck (0·03 bis 0·3 mm *Hg*).

2. Der Akkomodationskoeffizient hochkonzentrierten Parawasserstoffs ist bei 140° abs. etwa 10%, bei 180° abs. etwa 15% niedriger als der des gewöhnlichen H_2.

3. Verunreinigungen und Adsorption von Sauerstoff an *Pt* können den Akkomodationskoeffizienten um etwa 50% erhöhen.

4. Die Diskussion zeigt, dass der Akkomodationskoeffizient infolge von Wasserstoffadsorptionsschichten so gross gefunden wird. Der Akkomodationskoeffizient für Rotation ist beträchtlich kleiner als für Translation und hat anscheinend einen negativen Temperaturkoeffizienten, worauf vielleicht die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Akkomodationskoeffizienten beruht.

Herr Dr. E. O. Wiig hat uns bei einem Teil der Experimente während seines Aufenthalts am hiesigen Institut freundlichst geholfen. Wir möchten ihm hierfür auch bei dieser Gelegenheit vielmals danken. Gleichfalls sprechen wir unseren Dank Herrn Dr. A. Farkas für seine Hilfe bei der Arbeit aus.

Photochemische Trennung von Isotopen.

Von

Werner Kuhn und **Hans Martin.**

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 33.)

Es werden die Grundlagen und Voraussetzungen einer photochemischen Trennung von Isotopen in optischer, photochemischer und chemischer Hinsicht auseinandergesetzt und insbesondere im Falle des Phosgens genau diskutiert. Im Anschluss daran wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit welcher äusserst monochromatisches Licht in guter Ausbeute erhalten wird und für die präparative Darstellung benutzt werden kann. Chlor, welches in dieser Weise aus Phosgen freigemacht wurde, zeigte gegenüber gewöhnlichem Chlor eine Atomgewichtsverschiebung von 0·025 Einheiten. Es wird dadurch die Interpretation von Bandenvervielfachungen im Phosgenabsorptionsspektrum als Isotopieeffekt bestätigt, und es können weitere Schlüsse gezogen werden, namentlich mit Bezug auf die Zerfallswahrscheinlichkeiten in den den Prädissoziationsgebieten benachbarten Bereichen diskontinuierlicher Absorption.

Unterschiede zwischen Isotopen und bisherige Methoden zu ihrer Trennung.

Isotope Atomarten unterscheiden sich bekanntlich nur dadurch, dass die Massen der Atomkerne um eine oder mehrere Einheiten verschieden sind, während die Kernladungszahlen sowie die Anordnung und Zahl der äusseren Elektronen gleich sind. Hieraus hat man seit langem die Tatsache erklärt, dass die Termwerte bei isotopen Atomen oder bei Molekülen, welche isotope Atome enthalten, ganz oder nahezu identisch sind. Die weitgehende Identität der Termwerte ist bekanntlich auch gleichbedeutend mit einer Identität im chemischen Verhalten, sowohl was die Reaktionsgeschwindigkeiten (Aktivierungswärme) als auch was die Wärmetönungen der chemischen Reaktionen betrifft.

Unterschiede im Verhalten der Isotopen sind hingegen überall da zu erwarten, wo es auf die Masse des Atoms oder Moleküls ankommt. Hierzu gehört namentlich die zu einer bestimmten kinetischen Energie $^1/_2\, mv^2$ gehörige Translationsgeschwindigkeit v in dem Sinne, dass z. B. die einer mittleren kinetischen Energie $\frac{3}{2}\, kT$ von Gas- oder Flüssig-

keitsmolekülen entsprechende Translationsgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ für die verschiedenen Isotopen bei einer bestimmten Temperatur T verschieden ist. Auf dieser Eigenschaft beruhen denn auch alle Versuche, die bisher mit Erfolg zur Trennung von Isotopen durchgeführt wurden. In vielen Fällen, wo solche Versuche als chemische Trennung von Isotopen bezeichnet wurden, handelt es sich tatsächlich um ein Wettrennen der reaktionsfähigen Moleküle nach einer bestimmten Stelle des Apparats, wo sie dann durch ein Reagens abgefangen werden sollen, also im Grunde um eine Trennung auf Grund verschieden grosser Translationsgeschwindigkeit. Auch die Versuche durch Destillation bei ganz kleinen Drucken und kleinem Destillationsweg (Hevesy) beruhen auf demselben Prinzip, dass Teilchen von verschiedener Masse bei derselben Temperatur eine verschiedene mittlere Translationsgeschwindigkeit haben.

I. Voraussetzungen und Prinzip der photochemischen Methode zur Trennung von Isotopen.

Die im folgenden beschriebene Trennung von Isotopen beruht nun nicht auf verschiedener Translationsgeschwindigkeit von Molekülen oder Atomen, sondern auf einer, wie eingangs erwähnt, ungeheuer kleinen Verschiedenheit der spektroskopischen Termwerte, welche aber wegen der ungeheuer scharfen Erfassbarkeit spektroskopischer Unterschiede und der ausgezeichneten Dosierbarkeit der optischen Energie (Frequenz) dennoch eine genügende Voraussetzung für die Durchführbarkeit einer Isotopentrennung gibt.

1. Der Isotopieeffekt in Bandenspektren.

Der Isotopieeffekt in Bandenspektren ist zuerst an einer Oberschwingung im Rotationsschwingungsspektrum von Chlorwasserstoff[1]) als solcher erkannt worden und ist bald darauf auch bei im Sichtbaren und Ultravioletten liegenden Banden oder Teilen von solchen nachgewiesen worden, so z. B. an den Banden von Bleichlorid bzw. Uranbleichlorid[2]) und an den Banden von BN bzw. BO[3]). Er besteht bei Molekülen, die im Sichtbaren oder Ultravioletten absorbieren, darin, dass einem für alle Moleküle gleichen Elektronensprung Kernschwingungen und Rotationen überlagert sind und dass die Grundfrequenzen, z. B. der Kernschwingungen, im Grundzustand sowohl als auch im angeregten Zustand für die isotopen Moleküle verschieden sind.

---

1) E. S. Imes, Astrophys. J. **50**, 251. 1919. F. W. Loomis, Astrophys. J. **52**, 248. 1920. A. Kratzer, Z. Physik **3**, 460. 1920. 2) L. Grebe und H. Konen, Physikal. Z. **22**, 546. 1921. 3) R. S. Mulliken, Nature **113**, 423. 1924.

Für ein zweiatomiges Molekül AB' bzw. AB'', wo A ein Atom der Masse m_a ist und B' bzw. B'' isotope Atomarten von der Masse m_1 bzw. m_2 sind, und bei dem k und k' die quasielastischen Konstanten im Grundzustand bzw. angeregten Zustand bedeuten, sind z. B. die Energiewerte für die Schwingungsquantenzahlen n und n':

$$E_n = n\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \quad \text{bzw.} \quad n\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_2}}$$

und

$$E_{n'} = n'\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k'}{\mu_1}} \quad \text{bzw.} \quad n'\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k'}{\mu_2}},$$

wo

$$\mu_1 = \frac{m_a m_1}{m_1 + m_a} \quad \text{und} \quad \mu_2 = \frac{m_a m_2}{m_2 + m_a}$$

die reduzierten Massen der Moleküle AB' und AB'' bedeuten. Wenn die dem Elektronensprung entsprechende Energie gleich E_{el} gesetzt wird, folgen für die Lagen der Schwingungsbanden der beiden Molekülarten die Beziehungen

$$\nu_1 = \frac{E_{el} + E_{n'} - E_n}{h} = \frac{E_{el}}{h} + \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_1}}(\sqrt{k'}\,n' + \sqrt{k}\,n)$$

und

$$\nu_2 = \frac{E_{el} + E_{n'} - E_n}{h} = \frac{E_{el}}{h} + \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_2}}(\sqrt{k'}\,n' - \sqrt{k}\,n),$$

so dass die durch die Isotopen verursachte Aufspaltung

$$\nu_1 - \nu_2 = \left(\sqrt{\frac{1}{\mu_2}} - \sqrt{\frac{1}{\mu_1}}\right)\left(\frac{\sqrt{k}}{2\pi}n - \frac{\sqrt{k'}}{2\pi}n'\right)$$

wird; oder, da der Massenunterschied Δ der beiden Isotopen gegenüber dem Atomgewicht m_1 meistens sehr klein ist, kann

$$\sqrt{\frac{1}{\mu_2}} \text{ in } \sqrt{\frac{1}{\mu_1}}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta}{M}\frac{m_a}{m_1}\right)$$

$(M = m_a + m_1 + \Delta)$ entwickelt werden, so dass:

$$\nu_1 - \nu_2 = -\frac{1}{2}\frac{\Delta}{M}\frac{m_a}{m_1}\frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_1}}(\sqrt{k}\,n - \sqrt{k'}\,n'). \tag{1}$$

Die hieraus zu ziehende Folgerung, dass die durch gleiche Quantenzahlen charakterisierten Übergänge ungleiche Frequenzen ergeben und dass die so entstehende Aufspaltung $\nu_1 - \nu_2$ in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen stets proportional $(\sqrt{k}\,n - \sqrt{k'}\,n')$ anwächst sowie die Tatsache, dass die relativen Intensitäten der Komponenten bei den so entstehenden Dubletten genau der Häufigkeit der Atomarten B' und B'' im Isotopengemisch entsprechen, sind neben den bereits erwähnten Versuchen mit Bleichlorid bzw. Uranbleichlorid, wo die Effekte allerdings nur andeutungsweise auftraten, bisher das Argument für die Richtigkeit der eben skizzierten Interpretation dieser spektroskopischen Effekte gewesen. In komplizierteren Fällen, wenn sowohl A als B eines Moleküls AB Isotopengemische sind, nimmt die Vervielfachung der im Spektrum auftretenden Terme zu. Bei mehr als zweiatomigen Molekülen geht dabei die Möglichkeit einer genauen Voraussage der Grösse der Aufspaltung im allgemeinen verloren, so dass dann nur eine Voraussage der Multiplizität der Banden und die allgemeine Feststellung eines Anwachsens der Aufspaltung mit zunehmender Differenz der in Frage kommenden Schwingungsquantenzahlen ($n' - n$ usw.) übrigbleibt.

2. Der Isotopieeffekt im Absorptionsspektrum des Phosgens.

Zu den in diesem Sinne bereits etwas komplizierteren Fällen gehört das von V. Henri und R. O. Howell[1]) im Dampfzustand bei Zimmertemperatur und bei Drucken bis zu 760 mm untersuchte Phosgen. Diese Autoren fanden eine bei 3050 Å beginnende Absorption, die gegen das Kurzwellige an Intensität dauernd zunimmt und zunächst ausgeprägte Schwingungs- und Rotationsstruktur aufweist. Bei etwa 2750 Å wurde zunächst bei vereinzelten, von 2720 Å an bei allen Schwingungsbanden Prädissoziation beobachtet, indem die Rotationsstruktur und von 2650 Å an auch die zunächst noch vorhandene Isotopenaufspaltung der Schwingungsbanden verloren geht. In Übereinstimmung mit dem oben Besprochenen besteht der hier beobachtete Isotopeneffekt darin, dass jede Schwingungsbande in ein Triplett aufgespalten ist. Diese Komponenten entsprechen dem Vorhandensein von drei verschiedenen Molekülarten: $COCl_{35}Cl_{35}$, $COCl_{35}Cl_{37}$, $COCl_{37}Cl_{37}$, deren relative Häufigkeit gleich 11·2 : 6·7 : 1 ist, indem ja das gewöhnliche Chlor zu 77 % aus Atomen vom Atomgewicht 35 und zu 23 % aus Atomen vom Atomgewicht 37 besteht. Da ferner die Masse der häufigsten Kombination $COCl_{35}Cl_{35}$ am kleinsten ist, muss man im Sinne von Gleichung (1) erwarten, dass die kurzwelligste Komponente der Triplette der Kombination $Cl_{35}Cl_{35}$ entspricht und am intensivsten ist, und daß die langwelligste Triplettkomponente am schwächsten ist und der Isotopenkombination $Cl_{37}Cl_{37}$ entspricht. Dass das tatsächliche Verhältnis der Intensitäten der Triplettkomponenten dieser Erwartung entspricht, ist von Henri und Howell festgestellt worden, ebenso das Anwachsen der Triplettaufspaltung beim Fortschreiten nach dem Kurzwelligen, d. h. bei Anwachsen der Schwingungsquantenzahl im angeregten Zustand. Auf Grund dieses Verhaltens sind auch die beobachteten Aufspaltungen von diesen Autoren als Isotopieeffekt gedeutet worden. (Vgl. allerdings unten S. 98 die gleichzeitig hiermit vorgeschlagene Deutung der Triplette als verursacht durch in die Nähe der Hauptbande fallende andere Kombinationen).

3. Voraussetzungen für das Gelingen eines photochemischen Isotopentrennungsversuchs.

Da in verschiedener Weise aus Isotopen zusammengesetzte Moleküle nach dem Vorausgehenden sich in bezug auf die Lage der Absorptionsbanden etwas unterscheiden müssen, kann offenbar

[1]) V. Henri und R. O. Howell, Pr. Roy. Soc. (A) **128**, 178. 1930.

die Forderung ausgesprochen werden, dass bei Bestrahlung mit geeignetem Licht die eine Molekülsorte stärker als die andere oder sogar ausschließlich zur Reaktion gebracht werden kann. Als geeignet wäre solches Licht zu bezeichnen, das von der einen Molekülsorte stärker als von der anderen absorbiert wird. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, dass die Moleküle, welche das fragliche Licht absorbieren, auch tatsächlich in irgendeiner Weise reagieren und daß die Reaktion mit dem Ausscheiden der betreffenden Moleküle abgeschlossen ist. Letzteres bedeutet, dass die Anzahl der pro absorbiertes Lichtquant reagierenden Moleküle nicht wesentlich größer als Eins sein darf.

Auf Grund dieser Überlegungen dürfte zu verstehen sein, dass Versuche, welche von H. HARTLEY, A. O. PONDER, E. J. BOWEN und T. R. MERTON[1]) zur Trennung von Isotopen ausgeführt wurden, nicht zum Erfolg geführt haben. Die genannten Autoren bestrahlen ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor mit dem Licht einer Halbwattlampe, welches vor Einwirkung auf das Reaktionsgemisch durch ein Filter von gewöhnlichem Chlor durchgeschickt wird. Da $Cl_{35}Cl_{35}$ in überwiegender Menge in gewöhnlichem Chlor vorhanden ist, wird dann erwartet, dass das aus dem Chlorfilter austretende Licht hauptsächlich die im Reaktionsgefäss befindlichen Moleküle $Cl_{37}Cl_{37}$ anregen wird, und dass dann die gebildete Salzsäure bei unvollständigem Umsatz ein grösseres Molekulargewicht haben würde. Man darf vermuten, dass diese Vorbehandlung des Lichtes keine besonders grosse Gewähr dafür bietet, dass $Cl_{37}Cl_{37}$ besonders stark angeregt wird. In dem aus dem Filter austretenden Licht werden zwar diejenigen Frequenzen besonders stark vertreten sein, für die der Absorptionskoeffizient des gewöhnlichen Chlors klein ist. Da es aber infolge der komplizierten Entstehungsweise des Absorptionsspektrums in jedem Spektralgebiet starke und schwache Banden jeder Art gibt, so ist nicht gesagt, dass eine Stelle grosser Durchlässigkeit im Spektrum des gewöhnlichen Chlors stets mit einer Absorptionsbande von $Cl_{37}Cl_{37}$ zusammenfällt und nicht von $Cl_{35}Cl_{35}$. Ausserdem ist es bekannt, dass ein Elementarprozess bei der photochemischen Bildung von Chlorwasserstoff im Chlorknallgas eine Reaktionskette auslöst, durch welche bis zu 10^6 Moleküle HCl gebildet werden können. Von dieser Kette kann aber nicht verlangt werden, dass sie eines der Isotopen bevorzugt.

Da demnach aus dem Misslingen dieser Spaltungsversuche keine prinzipielle Unmöglichkeit einer photochemischen Trennung von Isotopen zu folgen schien, wurde nach Überprüfung einer Anzahl von Stoffen, welche für solche Versuche in Betracht kamen, das Phosgen als Versuchsobjekt gewählt. Es ist zwar, wie sich unten zeigen wird, nicht in jeder Hinsicht als ideal zu betrachten, gestattete aber trotzdem eine so genaue Übersicht über die in jeder Phase des Prozesses gegebenen Bedingungen, dass es vernünftig erschien, Bestrahlungsversuche mit dem Zweck der Isotopentrennung durchzuführen.

[1]) H. HARTLEY, A. O. PONDER, E. J. BOWEN und T. R. MERTON, Phil. Mag. (6) 43, 430. 1922.

a) Optische Voraussetzungen.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Absorptionsbanden des Phosgens in Tripletts aufgespalten sind, die den verschiedenen Isotopenkombinationen zuzuordnen waren. Durch Vergleich der von HENRI genau angegebenen Lagen der Komponenten der verschiedenen Einzelbanden mit der Lage der Atomlinien der verschiedenen Elemente wurde festgestellt, dass die sehr intensive und ziemlich isoliert liegende Aluminiumlinie 2816·179 Å[1]) recht genau mit der kurzwelligen (und intensivsten) Komponente einer Phosgenbande zusammenfällt, welche von HENRI mit E_0^{I} bezeichnet wird und nach der dort gegebenen Analyse einem Übergang aus dem nichtschwingenden Grundzustand ($p=0$; $q=0$) in einen angeregten Zustand mit den Schwingungsquantenzahlen $p'=4$, $q'=1$ entspricht. Die von HENRI für diese Komponente angegebene Wellenlänge ist nämlich 2817·54 Å im Vakuum, also 2816·66 Å in Luft, während die beiden anderen Komponenten desselben Tripletts Wellenlängen von $\lambda_{\mathrm{Vak}}=2818{\cdot}25$ Å und $\lambda_{\mathrm{Vak}}=2818{\cdot}96$ Å haben.

Es ist allerdings zu bemerken, dass HENRI für diese drei Absorptionsmaxima ausser der Zuordnung zu verschiedenen Isotopenkombinationen gleichzeitig auch eine andere Erklärungsmöglichkeit gegeben hat, nach welcher die einzelnen Maxima je ganz verschiedenen Termkombinationen entsprechen würden. Die Analyse dieses wie auch anderer in Betracht gezogener Tripletts des Phosgens schloss also eine gewisse Unsicherheit in sich, welche in Kauf genommen werden musste. Andererseits entsprachen die Intensitätsverhältnisse und die Grösse der Aufspaltung (0·7 Å von einer Komponente zur nächsten) ungefähr den Erwartungen, so dass das tatsächliche Vorliegen eines Isotopeneffektes als wahrscheinlich betrachtet werden konnte. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Interpretation, welche ja dann durch das Experiment vollständig bestätigt wurde, bot sich also beim Phosgen die Möglichkeit einer Bestrahlung mit Licht, welches vorwiegend von Molekülen der Isotopenkombination $Cl_{35}Cl_{35}$ absorbiert wird. Ein wirklich vollständig selektives Herausgreifen dieser Isotopenkombination konnte zwar auch unter dieser Voraussetzung nicht erwartet werden. Ausser dem beschriebenen diskontinuierlichen Spektrum findet sich nämlich ein starker kontinuierlicher Untergrund, welcher, wie durch Absorptionsmessungen innerhalb der Bande E_0^{I} und unmittelbar daneben festgestellt wurde, in der

[1]) Nach H. KAYSER, Hauptlinien der Linienspektra, Springer, Berlin 1926.

Gegend unseres Tripletts etwa 76% der innerhalb der Bande E_0^{I} mit Hilfe der Aluminiumlinie 2816·179 Å gemessenen Gesamtabsorption ausmacht. Trotzdem die diskontinuierliche wie die kontinuierliche Absorption wahrscheinlich von denselben Molekülen herrührt, wird man doch das Ergebnis der Bestrahlung so abschätzen dürfen, als ob 76% der Moleküle kontinuierlich absorbierten (Absorptionskoeffizient β) und unter allen Umständen gewöhnliches Chlor lieferten, während die restlichen 24% diskontinuierlich absorbierten (Absorptionskoeffizient α) und, falls sie überhaupt zerfallen, Cl_{35} lieferten. Unter der Annahme, dass alle Moleküle, welche Licht der Wellenlänge 2816·179 Å absorbieren, tatsächlich auch zerfallen, wäre dann die Zahl der pro Zeiteinheit mit diskontinuierlicher Absorption zerfallenden Moleküle: $n_\alpha = k \cdot \alpha$; der mit kontinuierlicher Absorption: $n_\beta = k \cdot \beta$, und, da n_α ausschliesslich, n_β zu rund 75% aus Atomen vom Gewicht 35 besteht, käme:

$$n_{35} = n_\alpha + \frac{3}{4} n_\beta = k\left(\alpha + \frac{3}{4}\beta\right)$$

$$n_{37} = \frac{1}{4} n_\beta = k \cdot \frac{1}{4}\beta.$$

Das Atomgewicht des photochemisch erzeugten Chlors ist dann

$$A = \frac{35 \cdot n_{35} + 37 \cdot n_{37}}{n_{35} + n_{37}} = \frac{35\left(\alpha + \frac{3}{4}\beta\right) + 37\,\frac{1}{4}\beta}{\alpha + \beta}$$

und die Verschiebung gegenüber dem Atomgewicht $A_0 = 35{\cdot}5$ des gewöhnlichen Chlors beträgt

$$A - A_0 = -\frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{\alpha + \beta}.$$

Mit den für die benutzte Bande E_0^{I} gefundenen Werten von $\alpha = 0{\cdot}16$ und $\beta = 0{\cdot}51$[1]) wäre unter obiger Voraussetzung die zu erwartende Atomgewichtsverschiebung $A - A_0 = 0{\cdot}12$ Einheiten.

Eine weitere Verminderung des zu erwartenden Effekts wird sich aus den im folgenden Abschnitt über photochemische Voraussetzungen angestellten Betrachtungen ergeben, während hier zunächst eine weitere optische Voraussetzung, nämlich die Reinheit der zu verwendenden Aluminiumstrahlung, besprochen werden soll. Hier konnten die experimentellen Vorbedingungen als günstig bezeichnet werden. Die Aluminiumlinie 2816·179 Å ist nämlich eine der inten-

[1]) α und β sind definiert durch $J = J_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot c \cdot d}$; c in Mol/Liter, d in Zentimeter.

sivsten im ganzen *Al*-Funkenspektrum und zeichnet sich durch grosse Schärfe aus. Ausserdem liegt sie im Spektrum gut isoliert, indem sowohl gegen das Langwellige als auch gegen das Kurzwellige bis zu den Wellenlängen 3082·2 und 3092·8 bzw. 2631·55 Å nur wenige Linien, und zwar nur solche von einer etwa 100 bis 1000 mal kleineren Intensität als die der *Al*-Linie 2816·179 Å, vorhanden waren. Das Spektrum enthält ausserdem einen sehr schwachen kontinuierlichen Untergrund, der sich natürlich in der unmittelbaren Umgebung der *Al*-Linie nicht entfernen lässt (Fig. 2).

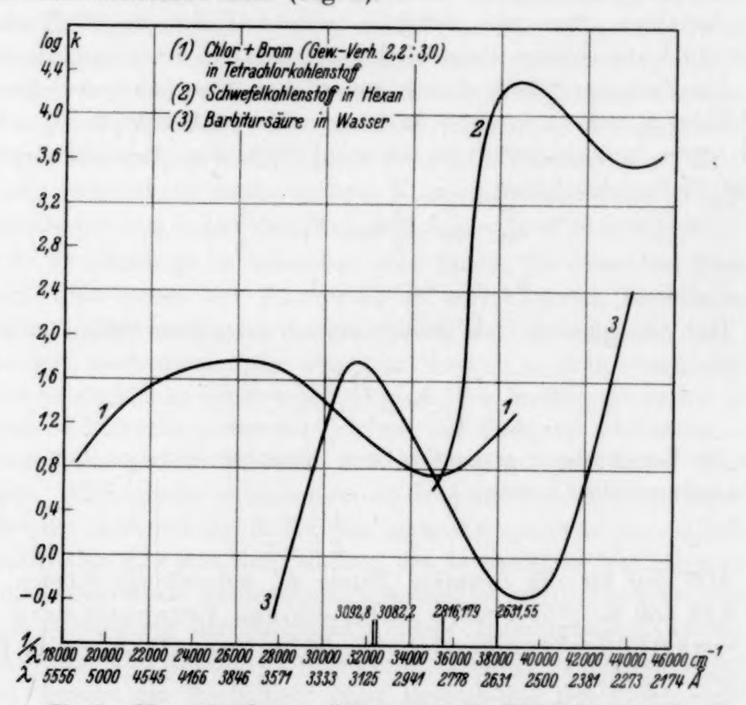


Fig. 1. **Absorptionskurven der verwendeten Filtersubstanzen**[1]**).**

Am wichtigsten war die Entfernung der der Aluminiumlinie 2816·179 Å auf der kurzwelligen Seite benachbarten Strahlen. Dies war insbesondere eine aus etwa 100 mal schwächeren, wohl von Verunreinigungen des Aluminiums mit Eisen herrührenden Linien bestehende Gruppe in der Gegend von $\lambda = 2750$ Å und ferner die ziemlich intensive *Al*-Linie bei $\lambda = 2631{\cdot}55$ Å. Diese letztere Linie, die ja von

[1]) k ist definiert: $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$; c in Mol/Liter; d in cm. Kurven *1* und *2* aufgenommen nach der SCHEIBEschen Methode mit rotierendem Sektor. Kurve *3* aus Tables Annuelles, Bd. VII, S. 811.

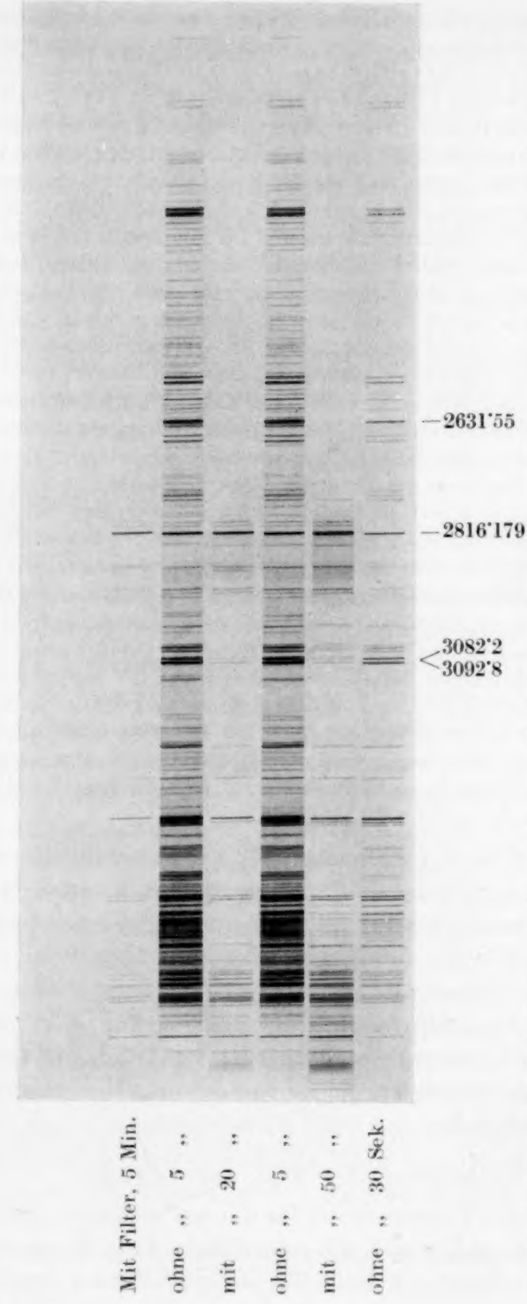


Fig. 2. Aufnahmen des Aluminiumfunkens mit und ohne die hintereinander geschalteten Lichtfilter (Chlor + Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Barbitursäure in Wasser und Schwefelkohlenstoff in Hexan in den beim Versuch benutzten Konzentrationen und Schichtdicken).

Phosgen noch viel besser als die Linie 2816·179 Å absorbiert werden würde und photochemisch zweifellos sehr wirksam wäre, wurde durch eine 4·1 mm dicke Schicht einer 0·7%igen Lösung von Barbitursäure (Fig. 1) in Wasser auf den Bruchteil 10^{-350}, die schwache Liniengruppe immerhin auf etwa den Bruchteil $^{1}/_{25}$ der ursprünglichen Intensität abgeschwächt, während von der Linie 2816·179 Å nur etwa 25% zurückgehalten wurden. Alles Licht von noch kürzerer Wellenlänge wurde teils von der Barbitursäure, teils von den ausserdem verwendeten Substanzen wie Tetrachlorkohlenstoff, Chlor, Brom und Schwefelkohlenstoff vollständig absorbiert. Die Absorption der längerwelligen Strahlung, z. B. der Linien 3082·2 und 3092·8 Å war weniger wichtig, weil die Absorption des Phosgens gegen das Langwellige bald nachlässt. Eine Abschwächung dieser Strahlung wurde aber trotzdem für wünschenswert gehalten, weil das wenn auch in kleiner Menge bei der Zersetzung des Phosgens entstehende Chlor bzw. Chlorjod (vgl. unten) dieses Licht absorbieren kann und dadurch in die Atome gespalten werden kann. Wie weiter unten beschrieben wird, wurde aber versucht, das Auftreten von atomarem Chlor möglichst einzuschränken, um die Gefahr eines Austauschs von bereits freigesetztem Chlor mit noch gebundenem gewöhnlichem Chlor zu vermeiden. Durch ein 3·2 mm dickes Filter von 1·0% Schwefelkohlenstoff in Hexan (Fig. 1) wurde die Linie 3082·2 Å auf etwa den Bruchteil $^{1}/_{100}$, die *Al*-Linie 2816·179 Å um etwa 25% geschwächt. Da der Schwefelkohlenstoff sich nicht als besonders lichtecht erwies, wurde später (für etwa $^{3}/_{4}$ der Versuchsdauer) anstatt Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 0·54 g Chlor und 0·14 g Brom in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff verwendet; sie schwächte die Linie 3082·2 Å auf etwa $^{1}/_{50}$, die Linie 2816·179 Å um etwa 30% ab. Der Schwefelkohlenstofflösung bzw. der beschriebenen Chlor—Brom-Lösung und der Barbitursäurelösung wurde eine weitere Lösung (Fig. 1) von 0·22 g Chlor und 0·30 g Brom in einer Schichtdicke von 5·6 mm vorgelegt, einerseits um die Absorption der von Chlor bzw. Chlorjod absorbierbaren längerwelligen Strahlung zu verbessern, hauptsächlich aber, um die dahinter liegenden empfindlicheren Filter (Barbitursäure und Schwefelkohlenstoff) zu schonen.

Durch diese Hintereinanderschaltung der drei Filter, deren Wirkung aus der Reproduktion in Fig. 2 zu ersehen ist und deren Anordnung im experimentellen Teil an Hand von Fig. 4 beschrieben wird, wurde also erreicht, dass die von Phosgen und dessen Reaktionsprodukten absorbierte Strahlung zum allergrössten Teil (etwa 80%) auf ein Spektralgebiet von wenigen Hundertstel oder Tausendstel Ångström entfiel, welches seinerseits recht genau einer Absorptionsbande von $COCl_{35}Cl_{35}$ entspricht.

b) Photochemische Voraussetzungen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die beabsichtigte photochemische Isotopentrennung bestand, wie ausgeführt, in der Forderung, dass die das Licht absorbierenden Moleküle im Anschluss an den Vorgang

der Lichtabsorption eine chemische Reaktion eingehen, deren Produkte von der unveränderten Ausgangssubstanz z. B. chemisch getrennt werden können. Wesentlich ist ferner das Ausbleiben von Kettenreaktionen und Austauscherscheinungen.

Die bei der Bestrahlung von Phosgen in Frage kommende chemische Reaktion ist die Spaltung nach dem Schema:

$$COCl_2 = CO + Cl_2 - 26000 \text{ cal (thermisch)}.$$

Diese Spaltung wird bei der Bestrahlung tatsächlich beobachtet und zeichnet sich, wenigstens was das Bruttoergebnis der Reaktion betrifft, durch besondere Einfachheit aus. Da die Reaktion thermisch betrachtet stark endotherm ist, sind Kettenreaktionen kaum zu befürchten. Schwieriger dagegen erscheint die Frage, ob das Phosgen durch Licht von der Wellenlänge 2816·179 Å tatsächlich zersetzt wird, ebenso die Frage nach der Vermeidung von eventuell möglichen Austauschvorgängen.

Es ist zu beachten, dass die *Al*-Linie auf ein Spektralgebiet entfällt, in welchem das Absorptionsspektrum des Phosgens noch eine vollständige Schwingungs- und Rotationsstruktur aufweist. Das als Prädissoziation bezeichnete Verschwinden der Rotationsstruktur, das nach der zur Zeit üblichen Auffassung und insbesondere nach der von V. Henri mit dem Einsetzen einer photochemischen Zersetzbarkeit der Moleküle gleichbedeutend sein soll, tritt erst bei 2750 Å zunächst bei vereinzelten Banden in Erscheinung, um von 2720 Å an allgemein beobachtet zu werden. Unsere *Al*-Linie liegt also von der Prädissoziationsgrenze fast 100 Å entfernt. F. Almasy und Th. Wagner-Jauregg[1]) haben zwar gezeigt, dass auch in diesem Spektralbereich noch eine photochemische Zersetzung erfolgt. Aber es wurde ja festgestellt, dass das Phosgen in der Umgebung der *Al*-Linie 2816·179 Å noch eine starke kontinuierliche Absorption hat, und es wurde schon oben auseinandergesetzt, dass der Erfolg der Bestrahlung etwa unter der Annahme abgeschätzt werden darf, dass 76% aller Moleküle, welche die Linie 2816·179 Å absorbieren, nicht selektiv, sondern rein kontinuierlich absorbiert haben. Eine durch Licht in diesem Spektralbereich hervorgerufene photochemische Zersetzung könnte also durchaus vom kontinuierlichen Anteil der Absorption herrühren, also etwa so, dass die 76% der Mole-

[1]) F. Almasy und Th. Wagner-Jauregg, Naturw. **19**, 270. 1931. Z. physikal. Ch. (B) **19**, 405. 1932.

küle, nachdem sie in einen der kontinuierlichen Absorptionskurve entsprechenden angeregten Zustand übergegangen sind, zerfallen und gewöhnliches Chlor liefern, während die 24% in einen durch die bestimmten Quantenzahlen wohl definierten Zustand übergehen und unter Fluorescenz oder anderswie in den Grundzustand zurückkehren[1]. In diesem Falle würde eine Verschiebung des Atomgewichts nicht erfolgen können. Infolge des schon erwähnten langsamen Einsetzens der Prädissoziation konnte man indessen vermuten, dass eine tatsächliche Zersetzung auch derjenigen Moleküle noch stattfinden kann, welche mit Licht der Wellenlänge 2816·179 Å in diskrete Anregungszustände übergeführt werden. Es wurde zu diesem Zweck die nachfolgende Abschätzung vorgenommen.

Nach der Theorie der Prädissoziation besteht eine quantitative Beziehung zwischen der Linienbreite ν' (im Frequenzmass) und der Zeit τ, während welcher ein Molekül, das durch Absorption eines Lichtquants in den angeregten Zustand gebracht worden ist, in dem letzteren verweilt, bevor es infolge eines wellenmechanischen Austauschvorgangs in bezug auf seine Elektronenkonfiguration so umgestaltet ist, dass das Molekül als zerfallen betrachtet werden muss[2]. Zwischen ν' und τ besteht dann die Beziehung $\tau = \frac{1}{2\pi\nu'}$. Die Tatsache, dass bei etwa 2720 Å die Rotationsstruktur verschwindet (Halbwertsbreite etwa $0{\cdot}2\ \mathrm{cm}^{-1}$), und dass die Halbwertsbreite von 2620 Å an bereits etwa gleich $10\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist, bedeutet also, dass die Zeit, welche im angeregten Zustand für den Zerfall des Moleküls beansprucht wird, in dem besprochenen Bereich von

[1]) Von Almasy und Wagner-Jauregg (loc. cit.) ist bei Bestrahlung mit dem Spektralbereich $\lambda = 2720$ bis 3050 Å (*Hg*-Spektrum, gefiltert) eine Fluorescenz nicht beobachtet worden. Es ist nicht ganz sicher, inwiefern diesem Befund prinzipielle Bedeutung zukommt, denn bei einer Schichtdicke von etwa 1 cm und den dort verwendeten $COCl_2$-Drucken von 250 bzw. 2 mm *Hg* würde bei $\lambda = 2815$ Å nur etwa 1·5% bzw. 0·1‰ der einfallenden Strahlung absorbiert. Da die Absorption im Kurzwelligen am intensivsten ist, kommen die bei 2750 Å liegenden *Hg*-Linien, also Linien im Bereich der beginnenden Prädissoziation, am stärksten zur Einwirkung. Ausserdem sind in der Wirkung bestimmter eingestrahlter Linien sehr grosse Unterschiede zu erwarten, je nachdem sie mit einer starken Phosgeneinzelbande koinzidieren oder in den kontinuierlichen Untergrund entfallen.

[2]) Vgl. indessen eine demnächst in der Z. Physik erscheinende Arbeit des Verfassers betreffend begriffliche Schwierigkeiten, die bei der Kombination dieser Vorstellung mit Betrachtungen über die beim Zerfall geforderte Energiebestimmtheit auftreten.

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot 0{\cdot}2 \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$$

auf

$$\tau = \frac{1}{2 \cdot 10 \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$$

also auf ungefähr $^1/_{50}$ absinkt. Beim Übergang von $\lambda = 2720$ zu 2820 Å konnte man also vermuten, dass die zum Zerfall des Moleküls benötigte Zeit auf das etwa 50fache von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$ sec, also auf 10^{-9} sec anwachsen würde. Da die zur Emission von Fluorescenzlicht benötigte Zeit ungefähr in dieselbe Grössenordnung fallen dürfte, war es also nicht unwahrscheinlich, dass die zum Zerfall der Moleküle, welche die Wellenlänge 2816·179 Å absorbiert haben, benötigte Zeit einerseits noch so gross ist, dass die Schärfe der Absorptionslinien durchaus gerechtfertigt ist, und dass trotzdem ein endlicher Bruchteil dieser Moleküle zerfällt.

Die in dieser Abschätzung liegende Ungewissheit hätte vermieden werden können durch die Wahl einer im Prädissoziationsgebiet selber liegenden, aber noch mit deutlichem Isotopieeffekt behafteten Bande. Der in dieser Weise erreichbare Vorteil würde allerdings dadurch wieder teilweise verloren gehen, dass die Intensität der kontinuierlichen Absorption beim Übergang nach dem kurzwelligen Gebiet rascher als die der diskontinuierlichen Absorption zunimmt.

Neben dieser Frage, ob eine bevorzugte Reaktion der Isotopenkombination $COCl_{35}Cl_{35}$ zu erwarten sei, waren Überlegungen anzustellen über die Vorgänge, welche sich als Sekundärprozesse an die primären Zerfallsreaktionen anschliessen. Die Primärreaktion liefert unter allen Umständen Chloratome, und zwar nach einem der folgenden Schemata:

$$COCl_2 + E = COCl + Cl + 25000 \text{ cal}$$
$$COCl_2 + E = CO + Cl + Cl + 15000 \text{ cal},$$

wobei ein Teil des rechts stehenden Energieüberschusses auch als Anregungsenergie der entstehenden Bruchstücke vorhanden sein kann; in $E = h\nu \cdot N_L$ ist für ν die Frequenz der Linie 2816·179 Å eingesetzt, ferner ist für die Reaktionswärme des Vorgangs $CO + Cl = COCl$ nach einer Schätzung von BODENSTEIN[1]) ein Betrag von $+10000$ cal angenommen. Neben dem Phosgen entstehen also im Laufe der Bestrahlung CO, Cl, Cl_2 und — entweder unmittelbar oder durch Bildung aus CO und Cl — das Radikal $COCl$. Auf Grund der Erfahrungen, welche von BODENSTEIN und seinen Mitarbeitern gemacht

[1]) M. BODENSTEIN, S. LENHER und C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 476. 1929. Z. Elektrochem. **36**, 581. 1930.

worden sind, kommen dann als weitere Reaktion die folgenden Vorgänge in Frage:

$$Cl_2 + E = Cl + Cl$$
$$CO + Cl = COCl$$
$$COCl = CO + Cl$$
$$COCl + Cl_2 = COCl_2 + Cl$$
$$COCl + Cl = CO + Cl_2.$$

Sie laufen sämtliche auf eine Rekombination von bereits gebildetem Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen hinaus. Diese für uns unerwünschte Reaktion wird unterbunden, wenn sowohl die Konzentration des Kohlenoxyds und Chlors als auch die Lebensdauer der Cl-Atome und $COCl$-Radikale vermindert wird.

Die erste der genannten Bedingungen wurde dadurch gut erfüllt, dass das Phosgen unter einem Druck von etwa 1000 mm Hg durch den Bestrahlungsraum hindurchströmen gelassen wurde, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, dass das austretende Gasgemisch höchstens etwa $^1/_{10}$ mm Chlor und Kohlenoxyd enthielt. Das Konzentrationsverhältnis von Chlor zu Phosgen war also höchstens $1 : 10^4$. Was die Chloratome und $COCl$-Radikale betrifft, so war die in der Zeiteinheit entstehende Menge durch die vom Phosgen absorbierte Strahlungsenergie gegeben.

Eine weitere mögliche Entstehungsweise für Cl-Atome war die Bildung aus Cl_2- bzw. ClJ-Molekülen durch photochemische Zersetzung derselben. Chlor besitzt ein Absorptionsmaximum bei 3350 Å (Chlorjod in der Gegend von 4500 Å) und hat bei 2816 Å einen (molekularen) Absorptionskoeffizienten von rund 7 (bei Chlorjod ist der Absorptionskoeffizient etwas grösser), während Phosgen einen solchen von rund 0·7 an dieser Stelle hat. Auf Grund dieser Zahlenangaben lässt sich die Aussage machen, dass bei der Bestrahlung mit der Aluminiumlinie 2816·179 Å das Verhältnis der von Phosgen absorbierten Energiemenge zu der von Chlor bzw. Chlorjod absorbierten Energiemenge ungünstigstenfalls 1000:1 (bzw. 100:1) ist. Die im langwelligen Gebiet liegenden Linien, die ebenfalls noch Zersetzung von Chlor bzw. Chlorjod bewirken konnten, wurden durch die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Lichtfilter praktisch vollständig beseitigt. Es wurde dies nicht nur wegen der vorhin beschriebenen Möglichkeit einer Rekombination von Kohlenoxyd und Chlor für notwendig gehalten, sondern auch wegen der Möglichkeit, dass atomares Chlor sich z. B. mit gewöhnlichem, noch unzersetztem Phosgen zu $COCl_3$ zusammenlagern könnte und dass diese Verbindung bei weiteren Zusammenstössen Reaktionen ergeben könnte, die auf einen Austausch der primär freigesetzten Chloratome mit gewöhnlichem Chlor hinauslaufen würden. Bei einem Rückzerfall des $COCl_3$ wäre ja nicht vorauszusagen, wel-

ches der drei Chloratome sich aus dem Molekülverband herauslösen würde.

Aus eben diesem Grunde wurde es für vorteilhaft gehalten, dafür zu sorgen, dass die bei der Bestrahlung entstehenden Chloratome sich in dem Gas nicht längere Zeit herumtreiben konnten, denn normalerweise würde ja eine Vereinigung nur an der Wand oder durch Dreierstösse ($2Cl$ + irgendein anderes Molekül) erfolgen. Um eine rasche Beseitigung der Chloratome und $COCl$-Radikale zu erreichen, wurde das Phosgen vor der Einführung in das Bestrahlungsgefäss mit Jod gesättigt, das bei Zimmertemperatur (15°) einen Sättigungsdruck von 0·13 mm besitzt. Die für den Verlauf der Reaktion unschädliche Absorption des Joddampfes von 0·13 mm Druck beträgt für die Linie 2816·179 Å höchstens den Bruchteil $5 \cdot 10^{-3}$ von der des Phosgens bei 1000 mm Druck. Da bekanntlich schon molekulares Chlor mit molekularem Jod bei Zimmertemperatur reagiert, konnte man annehmen, dass Cl-Atome bzw. $COCl$-Radikale mit J_2-Molekülen in guter Ausbeute ClJ bzw. $ClJ + CO$ und eventuell angeregtes Jodatom ergeben. Da dann einerseits das Jodatom mit dem Phosgen keinerlei Reaktion eingehen kann (Jodphosgen ist unbekannt) und die für Jodatome hauptsächlich in Frage kommende Anregungsenergie von 22500 cal nicht ausreicht, um Phosgen in Kohlenoxyd und Chlor zu spalten, so konnten die auf Grund dieser Reaktion an Stelle der Chloratome tretenden Jodatome als ungefährlich betrachtet werden. Da die angewandte Jodkonzentration eher grösser war als der im stationären Zustand während der Bestrahlung vorhandene Gehalt an freiem Chlor, war der grösste Teil des photochemisch freigemachten Chlors als Chlorjod vorhanden, und da wahrscheinlich auch diese Moleküle noch mit freien Chloratomen unter Bildung von Cl_2 und Freisetzung von Jodatomen reagieren, waren den freien Chloratomen genügende Reaktionsmöglichkeiten gegeben.

c) Chemische Voraussetzungen.

Wenn die in den vorausgehenden Abschnitten angestellten Massnahmen und Überlegungen richtig waren, wurden durch die Bestrahlung des Phosgens mit der Linie 2816·179 Å die Phosgenmoleküle $COCl_{35}Cl_{35}$ verhältnismässig stärker zum Zerfall gebracht als die übrigen, und in dem im Reaktionsgemisch vorliegenden Chlor-bzw. Chlorjod musste das Chlorisotop 35 angereichert sein.

Die zur tatsächlichen Isotopentrennung verbleibende Aufgabe bestand also noch darin, das als Chlor und Chlorjod vorliegende Chlor aus dem Gemisch mit Phosgen, Kohlenoxyd und Jod quantitativ und

streng selektiv herauszuholen, also ohne Vermischung mit Chlor, das aus photochemisch nicht angegriffenem Phosgen stammen würde. Eine solche Trennung wurde in ausgezeichneter Weise dadurch bewirkt, dass das nach der Bestrahlung chlorhaltige Gasgemisch über festes, trockenes Quecksilberjodid geleitet wurde.

Das Chlor bzw. Chlorjod reagierte dabei augenblicklich und quantitativ unter Bildung von Quecksilberchlorid und Jod:

$$HgJ_2 + Cl_2 = HgCl_2 + J_2,$$
$$HgJ_2 + 2\,ClJ = HgCl_2 + 2J_2,$$

während reines Phosgen auch bei wochenlangem Aufbewahren mit Quecksilberjodid keine Spur einer Einwirkung erkennen liess. Es wurde so das Chlor in eine feste und wasserlösliche Form übergeführt, die unabhängig von der Zuleitung weiterer Mengen des belichteten Gasgemisches streng lokalisiert während der ganzen Versuchsdauer von $^1/_2$ Jahr liegen blieb und sich anreicherte. Die Verwendung einer Jodverbindung zur Festhaltung des Chlors brachte im vorliegenden Falle für die spätere Atomgewichtsbestimmung keine neue Erschwerung, weil ja elementares Jod von vornherein zur Vermeidung von Austauschreaktionen zugesetzt worden war. (Die Verwendung von Quecksilber hätte nur Nachteile: Die Notwendigkeit zu schütteln, Mitreagieren des gesamten zugesetzten freien Jods und Bildung unlöslicher Mercuroverbindungen.)

Da weder das Phosgen noch das zugesetzte Jod von der Abtrennung des Chlors berührt wurden, konnten diese Stoffe im Kreisprozess (vgl. später) stets von neuem verwendet werden. Das in äquivalenter Menge mit dem Chlor freigemachte Kohlenoxyd wurde natürlich ebenfalls von Quecksilberjodid unberührt gelassen und wurde, wie unten beschrieben wird, von Zeit zu Zeit durch Destillation (Abblasen) entfernt. Die volumetrische Messung der Kohlenoxydmenge gestattete eine quantitative Feststellung des erreichten photochemischen Umsatzes.

II. Versuchsanordnung und Durchführung des Bestrahlungsversuchs.

1. Versuchsanordnung.

Wie die in den vorausgehenden Abschnitten diskutierten experimentellen Voraussetzungen für einen erfolgreichen photochemischen Isotopentrennungsversuch im einzelnen verwirklicht wurden, zeigt die im folgenden gegebene Beschreibung der Versuchsanordnung. Sie bestand im wesentlichen aus einem in sich geschlossenen System von Röhren (Fig. 3), in welches das mit Jod beschickte U-Rohr U, die HgJ_2-Röhren a, b und c, das eigentliche, später genauer zu beschreibende Bestrahlungsgefäss B, die Kapillare k und das Quecksilber-

ventil V eingefügt waren. Die Gefässe A_1 und A_2 dienten zur Aufnahme des flüssigen Phosgens.

Nach aussen war das Röhrensystem dadurch abgesperrt, dass die Röhre e von barometrischer Höhe unter Quecksilber endigte. Das Ventil V mit der luftleeren Kugel K war so beschaffen, dass es lediglich durch Zuhilfenahme des Hahnes h und durch Regulierung des Druckes im Innern der Apparatur, d. h. durch verschieden starke Kühlung des Phosgens in A_1 und A_2 geöffnet und geschlossen werden konnte. Es hatte gegenüber den sonst üblichen STOCKschen Ventilen mit Schwimmer oder poröser Platte den Vorteil, dass es durch die sich auf der Quecksilberoberfläche durch Berührung mit dem jodhaltigen Phosgen bildenden Quecksilberjodide nicht so leicht verstopft oder undicht gemacht werden konnte. Die verschiedene Weite der Rohre v_1 und v_2 hatte lediglich den Zweck, das Ventil auch dann in einer für den Versuch genügenden Weise, nämlich für etwa 400 mm Überdruck, im Schenkel v_1 gegen v_2 zu schliessen, wenn zum Kühlen der Gefässe A_1 und A_2 einmal nur Eis zur Verfügung stand. Die Röhren a, b und c waren mit Glaswolle, die durch Auskochen mit Salpetersäure und reinem Wasser gereinigt worden war, und mit Quecksilberjodid, dessen Herstellung unten im Abschnitt über Reinigung der Reagenzien beschrieben wird, locker angefüllt, und zwar enthielt die Röhre b etwa 10 g Quecksilberjodid, eine Menge, die sicher zur Absorption des gesamten im Verlauf der Bestrahlung freigemachten Chlors ausreichte.

Das U-Rohr U, das mit Glasringen und einer für den ganzen Versuch ausreichenden Menge von 20 g reinem Jod, dessen Herstellung ebenfalls im Abschnitt über Reinigung der Reagenzien besprochen wird, beschickt war, war zunächst mittels der beiden Durchschlagventile d_1 und d_2 gegen den übrigen Teil der Apparatur abgesperrt und konnte so unabhängig von diesem ausgepumpt werden. Zu diesem Zweck wurde die Abschmelzstelle s_1 über eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle mit einer Quecksilberdiffusionspumpe verbunden und solange gepumpt, bis sich ein kleiner Teil des Jods in der Falle angesammelt hatte und man annehmen konnte, dass keine Spur Luft mehr im U-Rohr war. Dann wurde bei s_1 abgeschmolzen.

Jetzt konnte der gesamte übrige Teil der Apparatur ohne Störung durch Joddämpfe auf 10^{-4} mm ausgepumpt und das Gefäss A_1 mit Phosgen gefüllt werden. Das Auspumpen erfolgte durch eine ausgezeichnet wirkende Diffusionspumpe, die mit den beiden Abschmelzstellen s_2 und s_3 verbunden war, bei geöffnetem Ventil V und geschlossenem Hahn h. Gleichzeitig wurden in einer besonderen hier nicht gezeichneten Destillationsanlage, die ebenfalls mit der Bestrahlungsapparatur über die beiden Abschmelzstellen verblasen, aber zunächst noch durch einen Hahn getrennt war, von 400 g Phosgen 100 g durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd hindurch in eine gekühlte Ampulle destilliert. Nachdem dieser Vorlauf, der verworfen wurde, abdestilliert war, wurde die Verbindung der Pumpe zur Bestrahlungsapparatur unterbrochen und Phosgendampf aus dem Vorratsgefäss in letztere einströmen gelassen, wo es kurze Zeit belassen und dann nach Umstellen der Hähne wieder ausgepumpt wurde. Dieses Spülen mit Phosgen wurde mehrmals vorgenommen.

Schliesslich wurde Gefäss A_1 mit flüssiger Luft gekühlt und die mittlere Fraktion (200 g) des Phosgens hineindestilliert, unter welchen

Umständen das Hahnfett der sehr sorgfältig gefetteten Hähne der Destillationsanlage nicht angegriffen werden konnte. Jetzt wurde an den Schmelzzellen s_2 und s_3 abgeschmolzen (wobei zur Vermeidung des Freiwerdens von Chlor aus Phosgen unter Beibehaltung der Kühlung mit flüssiger Luft neuerlich mit der Hochvakuumpumpe gepumpt wurde), so dass das Phosgen für die Folge mit keiner

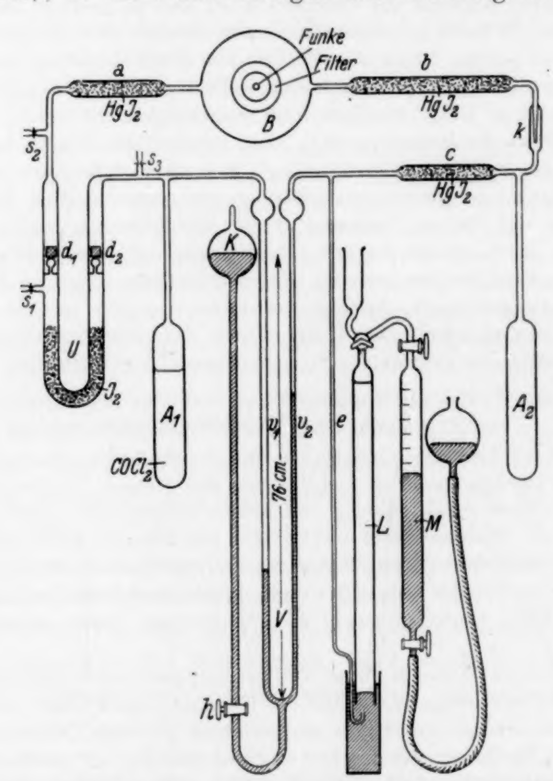


Fig. 3. Apparatur zur Trennung der Isotopen des Chlors durch Bestrahlung von Phosgen mit monochromatischem Licht.

anderen Substanz mehr in Berührung kam als mit Glas, Quarz, Quecksilber und Quecksilberjodid, die alle mit reinem Phosgen nicht reagieren, und natürlich mit dem in das U-Rohr eingebrachten Jod, nachdem die beiden Durchschlagventile d_1 und d_2 mit Hilfe der in Glas eingeschlossenen Eisenkerne, die von aussen mit Hilfe eines starken Magneten bewegt werden konnten, geöffnet worden waren.

2. Ingangsetzung der Bestrahlungsapparatur.

Um die Bestrahlung in Gang zu setzen, wurde zunächst das Ventil V (Fig. 3) durch Einströmenlassen von Quecksilber in die Schenkel v_1 und v_2 geschlossen. Dann wurde die Kühlung von dem mit flüssigem Phosgen gefüllten Gefäss A_1 weggenommen und durch ein grosses DEWAR-Gefäss mit Wasser von etwa 14° C ersetzt, während A_2 mittels eines mit Eis gefüllten grossen DEWAR-Gefässes auf 0° C gehalten wurde. Die Weite der Kapillare k war so bemessen, dass bei dem so erzeugten Druckunterschied von etwa 400 mm die 200 g Phosgen im Laufe von 3 Tagen in das Gefäss A_2 destilliert waren.

Auf seinem Wege dahin wurde der Phosgendampf in U mit Joddampf gesättigt, gelangte dann durch a und das Bestrahlungsgefäss B zur Quecksilberjodidröhre b, wo das bei der Bestrahlung gebildete Chlor als Quecksilberchlorid gebunden wurde. Die kleine Quecksilberjodidröhre a hatte lediglich die Aufgabe, bei Unterbrechungen, bei denen A_1 gekühlt werden musste, aus dem dann zurückströmenden Inhalt von B die kleine Menge Chlor herauszunehmen.

Wenn nach 3 Tagen fast alles Phosgen überdestilliert war, wurde das Kühlbad von Gefäss A_2 entfernt; der Dampfdruck des darin befindlichen Phosgens wuchs, bis Phosgendampf zusammen mit den wenigen bei der Bestrahlung entstandenen Kubikzentimetern Kohlenoxyd durch c und die unter Quecksilber tauchende Röhre e in die mit luftfreier Kalilauge gefüllte Auffangeröhre L entwich. Das Phosgen wurde von der Kalilauge so rasch absorbiert, dass das Ende des Abblasens des Kohlenoxyds daran erkannt werden konnte, dass die aufsteigenden Blasen fast ganz verschwanden, was immer sehr bald der Fall war, so dass bei diesem Vorgang nur wenig Phosgen verloren ging. Anschliessend wurde das Kohlenoxyd über der Kalilauge noch in eine geteilte, mit Quecksilber gefüllte Bürette M übergeführt, da es sich gezeigt hatte, dass das Volumen des Kohlenoxyds über der Kalilauge allmählich abnahm. Nach dem Abblasen des Kohlenoxyds wurde, nachdem A_1 und A_2 auf gleiche Temperatur gebracht waren, das Ventil V durch Zurückweichenlassen des Quecksilbers aus v_1 und v_2 geöffnet und das Gefäss A_1 mit Eis oder besser mit Äther—Kohlensäure gekühlt, um das ganze Phosgen rasch aus A_2 in A_1 zu destillieren, was 1 bis 2 Stunden in Anspruch nahm. Jetzt brauchte nur das Ventil wieder geschlossen, A_1 auf 14° C gebracht und A_2 mit Eis gekühlt zu werden, um die Bestrahlung fortsetzen zu können. Das Quecksilberjodidröhrchen c war eingeschaltet worden, weil ja die Möglichkeit

bestand, dass doch merkliche Mengen Chlor in der Quecksilberjodidröhre *b* nicht absorbiert wurden, sich in der Ampulle A_2 ansammelten und bei dem Abblasen des Kohlenoxyds verloren gegangen wären. Tatsächlich bildete sich nur eine Spur Quecksilberchlorid in diesem Röhrchen.

3. Das Bestrahlungsgefäss.

Das eigentliche Bestrahlungsgefäss, das in Fig. 4 gesondert im Schnitt gezeichnet ist, musste, weil ja nur eine einzige Linie des gesamten Aluminiumspektrums photochemisch ausgenutzt wurde, so beschaffen sein, dass wenigstens die geometrische Ausnutzung des ausgestrahlten Lichtes eine vollkommene war. Man denkt sich das Bestrahlungsgefäss am besten entstanden aus einer hohlen Quarzkugel, die an beiden Polen weite, trichterförmige Einbuchtungen trägt, die im Innern der Kugel über ein zylinderförmiges Stück verbunden sind[1]). Auf diese Weise kam der ringförmige Hohlraum *B* (Fig. 4) zustande, der zur Aufnahme des Phosgendampfes diente und bei *a* und *a'* mittels Quarzglasverbindungsstücken an die übrige Apparatur angeschlossen war. Durch diese Formgebung wurde erreicht, dass fast alles Licht, welches von dem zwischen den 8 mm dicken Aluminiumelektroden *E* und *E'* brennenden Funken *F* ausging das Phosgen in einer Schichtdicke von etwa 5 cm durchsetzte. Der Funke wurde unter Parallelschaltung mit einigen Ölkondensatoren durch einen mit etwa 6 A aus dem Wechselstromnetz von 120 Volt gespeisten Resonanztransformator erzeugt. Vor Eintritt in das Phosgen musste das Licht durch die drei ganz aus Quarz geschmolzenen, zylinderförmigen Filterküvetten K_1, K_2 und K_3 hindurchgehen, von denen die erste aus zwei, K_2 und K_3 aus drei Quarzzylindern hergestellt war.

Die erste Küvette (K_1) diente zur Aufnahme des hauptsächlich als Schutzfilter gedachten, aber auch das nahe Ultraviolett absorbierenden Chlor—Brom-Gemisches in Tetrachlorkohlenstoff. Da auch bei diesem Filter, weil es der ungeschwächten Strahlung des gesamten Aluminiumfunkens ausgesetzt war, die Durchlässigkeit für die Aluminiumlinie 2816·179 Å im Laufe eines Tages etwa auf die Hälfte abnahm, erwies es sich als zweckmässig, diese Lösung kontinuierlich durch die Küvette strömen zu lassen, was, wie aus Fig. 4 ersichtlich, so erreicht wurde, dass in den oberen Teil des Schliffes s_1, der mit einem darüber angeordneten Vorratsgefäss für die Chlor—Brom-Mischung in Verbindung stand, eine bis auf den Boden von K_1 reichende Kapillare eingeschmolzen wurde, deren Weite so bemessen war,

[1]) Dieses Quarzgefäss und die Filterküvetten sind in ausgezeichneter Ausführung von der Deutschen Quarzschmelze G. m. b. H., Berlin-Staaken, hergestellt worden.

dass der Küvetteninhalt etwa zweimal am Tage erneuert wurde. Die bei a_1 abfliessende verbrauchte Lösung wurde gesammelt, um den Tetrachlorkohlenstoff nach Behandlung mit Lauge, Waschen, Trocknen und fraktionierter Destillation für die Herstellung neuer Filterlösung verwenden zu können.

Die zweite Küvette (K_2) enthielt die Barbitursäurelösung, die die Eigentümlichkeit hatte, während des Gebrauchs durch Ausbildung einer gegen das Sichtbare zu gelegenen, neuen Absorptionsbande ihre Filterwirkung zu verbessern. Doch musste, wegen der hiermit verbundenen Verstärkung der Absorption der Linie

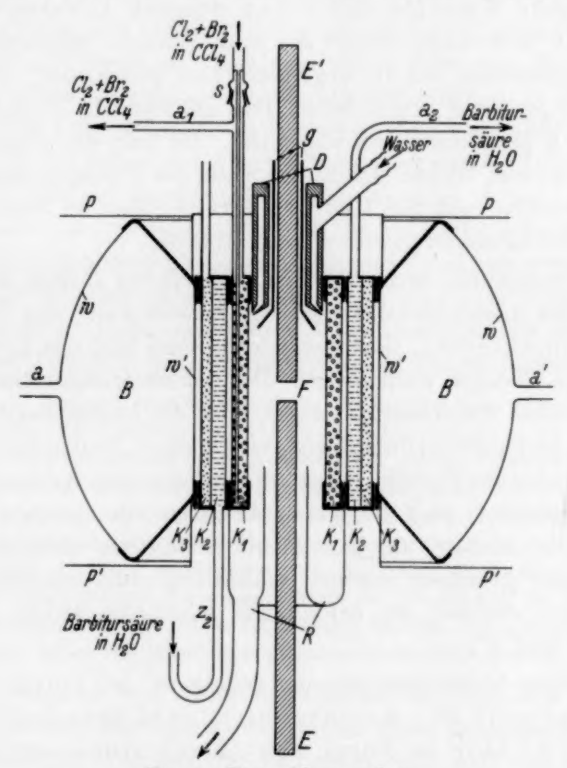


Fig. 4. Bestrahlungsgefäss.

2816·179 Å, auch diese Lösung so rasch strömen gelassen werden, dass eine ein- bis zweimalige Erneuerung des Küvetteninhalts am Tage eintrat. z_2 war zu diesem Zweck mit einer über dem Bestrahlungsgefäss angebrachten Vorratsflasche verbunden. Die verwandte Barbitursäure war so oft aus destilliertem Wasser umkristallisiert worden, bis sie rein weiss war und sich ganz klar in Wasser löste.

Die dritte Küvette (K_3) enthielt den Schwefelkohlenstoff in Hexan. Da die Zerstörung dieses Filters unter Abscheidung einer festen Substanz an den Küvettenwänden vor sich ging, hatte es keinen Sinn, die Lösung strömen zu lassen, vielmehr musste die Küvette alle 3 Tage entleert und mit rauchender Salpetersäure

gereinigt werden. Schliesslich wurde diese Lösung nach etwa dem ersten Viertel der gesamten Versuchszeit durch die schon beschriebene chlorreichere Chlor—Brom-Mischung in Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, die dann nur etwa alle 14 Tage erneuert werden musste.

Zur Vermeidung einer Trübung der dem Funken F zugekehrten Wand der Küvette K_1 durch versprühtes Aluminiumoxyd wurde eine Düse D aus Messing mit isolierendem Glasrohr g angebracht, die die Wand dieser Küvette mit einer dünnen fliessenden Wasserschicht überzog, welche die vom Funken wegfliegenden Aluminiumoxydteilchen sofort wegwusch und gleichzeitig eine Erwärmung der Apparatur verhinderte. Das abfliessende Wasser wurde in der Rinne R gesammelt und abgeleitet. Da kein destilliertes Wasser verwendet wurde, bildete sich in der Nähe des Funkens allmählich ein brauner Beschlag auf der Küvette, der von Zeit zu Zeit mit etwas Salzsäure leicht abgewaschen werden konnte.

Die Aussenwände w des Bestrahlungsgefässes B (Fig. 4) waren zur Erhöhung der Absorption des filtrierten Lichtes durch das Phosgen mit Stanniol umkleidet, das wenigstens einen Teil des Lichtes nochmals in das Phosgen zurückwarf. Die beiden trichterförmigen Teile sowie die etwas vorstehenden Ränder des die innere Begrenzung des Gefässes B bildenden zylinderförmigen Teiles w', ferner die oberen und unteren Ränder der Filterküvetten (in der Figur durch dickere Zeichenstriche angedeutet) und die Rinne R waren mit einem schwarzen Mattlack bestrichen, um jede Möglichkeit, dass unfiltriertes Licht zum Phosgen gelangen konnte, vollständig auszuschliessen. Denselben Zweck dienten die beiden aus schwarzer Pappe gefertigten Schirme P und P'.

Mit dieser Versuchsanordnung gelang es, bei einer täglichen Belichtungszeit von durchschnittlich 22 Stunden in $6^1/_2$ Monaten 0·55 g Chlor in Form von Quecksilberchlorid darzustellen. Von diesem Chlor musste nun das Atomgewicht bestimmt werden.

III. Die Atomgewichtsbestimmung.

Methode und Überblick.

Wie in einem früheren Abschnitt auseinandergesetzt ist, konnte die Änderung des Atomgewichts, die auf Grund der Absorptionsmessungen erwartet werden konnte, im günstigsten Falle 0·12 Einheiten betragen und es musste durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass der Effekt nur 10- bis 20 mal so klein war. Um auch einen so kleinen Effekt noch sicher zu erkennen, war es notwendig, die zur Zeit in den allermeisten Fällen noch genaueste Atomgewichts-Bestimmungsmethode,

nämlich die gravimetrische, heranzuziehen. Da im vorliegenden Falle nur verhältnismässig geringe Substanzmengen (2·1 g Quecksilberchlorid) zur Verfügung standen, so dass Verluste durch Überführung von Substanz eine grosse Rolle gespielt hätten, sollte im besonderen eine Methode benutzt werden, die von TH. W. RICHARDS in drei Arbeiten: 1. Synthese von Silberchlorid[1]), 2. Synthese von Silbernitrat[2]), 3. Umwandlung von Silberchlorid in Perchlorat[3]) angewendet und ausführlich beschrieben worden ist, und deren sich neuerdings W. D. HARKINS und S. B. STONE[4]) zur Bestimmung des Atomgewichts von Chlor verschiedener Herkunft bedient haben.

Nach ihr ist eine Synthese von Chlorsilber auszuführen, und zwar im Prinzip so, dass eine genau gewogene Menge reinsten Silbers in einem genau gewogenen Quarzkölbchen in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung im selben Kölbchen soweit als möglich verdünnt und aus ihr das Silber mit überschüssiger reinster Salzsäure, die aus dem Chlor hergestellt ist, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist, quantitativ als Silberchlorid gefällt wird; nach Abdampfen der überstehenden Lösung und Trocknen wird das Silberchlorid zur Wägung gebracht. Aus dem Gewichtsverhältnis Silberchlorid zu Silber kann dann unter Zugrundelegung des Atomgewichts des Silbers (107·880) das Atomgewicht des Chlors berechnet werden.

Die erste Aufgabe bestand also darin, das in dem vom Bestrahlungsversuch gelieferten Quecksilberchlorid enthaltene Chlor in reine Salzsäure überzuführen. Es handelte sich dabei in erster Linie um die vollständige Entfernung des teils als solches, teils als Quecksilberjodid vorliegenden Jods, dessen auch nur spurenweise Anwesenheit in jener Salzsäure ein zu hohes Atomgewicht des Chlors ergeben hätte. Gleichzeitig musste gefordert werden, dass sich die Reinigung ohne grossen Verlust an Chlor durchführen liess, denn eine wesentliche Verminderung der an sich schon geringen Chlormenge hätte die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmung beeinträchtigt. Diese Forderungen wurden, wie jetzt gezeigt wird, in befriedigender Weise von einem Reinigungsverfahren der folgenden Art erfüllt:

Dem Gemisch von Glaswolle, Quecksilberjodid, Jod und Quecksilberchlorid wird das Quecksilberchlorid durch Auslaugen mit kaltem Wasser entzogen und aus der filtrierten, jod- und quecksilberjodidhaltigen Lösung das Quecksilber als Metall gefällt. Dann wird das als Jodion vorliegende Jod zu freiem Jod oxydiert und durch Kochen der Lösung entfernt. Das Chlorion wird als Silberchlorid gefällt, und dieses durch mehrmaliges Umfällen aus Ammoniak und Salpetersäure von durch Silberion in saurer Lösung nicht fällbaren Anionen befreit.

---

[1]) TH. W. RICHARDS und R. C. WELLS, Z. anorg. Ch. **47**, 56. 1905. [2]) TH. W. RICHARDS und G. S. FORBES, Z. anorg. Ch. **55**, 34. 1907. [3]) TH. W. RICHARDS und H. H. WILLARD, Z. anorg. Ch. **66**, 229. 1910. [4]) W. D. HARKINS und S. B. STONE, J. Am. chem. Soc. **48**, 938. 1926.

Schliesslich wird das Silberchlorid im Wasserstoffstrom zu Chlorwasserstoff reduziert, und dieser durch Neutralisation mit Kaliumbicarbonat in Kaliumchlorid übergeführt, das dann zwecks weiterer Reinigung zweimal mit Aceton aus konzentriert wässeriger Lösung zur Kristallisation gebracht (gefällt) wird. Mit der nachfolgenden Fällung des umkristallisierten Kaliumchlorids als Silberchlorid und dessen Reduktion zu Salzsäure im H_2-Strom ist die Reinigung des Chlors und die Überführung des Quecksilberchlorids in Salzsäure beendet.

Nennenswerte Verluste an Chlor treten bei diesem Verfahren lediglich bei der zweimaligen Umkristallisation des Kaliumchlorids aus Wasser und Aceton im Betrag von etwa 6 % ein.

Wie dieses Reinigungsverfahren und die anschliessende Atomgewichtsbestimmung im einzelnen geprüft und durchgeführt wurden und wie die dazu nötigen Reagenzien gereinigt wurden, geht aus dem im folgenden wiedergegebenen experimentellen Material hervor, das dementsprechend in die Abschnitte eingeteilt ist: 1. Vorversuche, Reinigung der Reagenzien; 2. Überführung von Quecksilberchlorid in reinste Salzsäure; 3. Synthese von Silberchlorid (Atomgewichtsbestimmung).

1. Vorversuche zur quantitativen Entfernung des Jods, Reinigung der Reagenzien.

Um die Wirksamkeit des Reinigungsverfahrens in bezug auf das Hauptproblem, nämlich die Entfernung des Jods, kennenzulernen, wurde es für notwendig gehalten, einzelne Abschnitte dieses Verfahrens einzeln zu prüfen.

Wegkochen des Jods. Teils wurden die Versuche zur Entfernung des Jods durch Wegkochen so ausgeführt, dass mit wechselnden Mengen Schwefelsäure und Natriumnitrit versetzte Lösungen von etwa 1 g Kaliumchlorid und 0·01 g Kaliumjodid gekocht und nach Neutralisation mit Natriumhydroxyd (aus Metall) in einer Quarzschale soweit als möglich eingedampft wurden, teils wurde nach dem Wegkochen des Jods alles Halogen als Silbersalz gefällt und dieses im Wasserstoffstrom zu Halogenwasserstoff reduziert, der in wenig Wasser aufgefangen wurde. Niemals fanden sich, wie durch Vergleich mit entsprechenden Lösungen bekannten Jodgehalts festgestellt wurde, mehr als insgesamt 2·5 γ Jod in den Rückständen. Dabei war es nicht sicher, dass es sich wirklich um Jod handelte, da auch bei Blindversuchen manchmal etwas „Jod“ gefunden wurde, was wohl an der Art des Jodnachweises lag, bei dem eine Reihe oxydierbarer oder oxydierender Verunreinigungen Jod vortäuschen konnten. Es wurde nämlich so verfahren[1]), dass das in 3 cm³ der neutralen jodhaltigen Lösung enthaltene Jod zunächst durch Erwärmen mit einigen Tropfen Bromwasser zu Jodsäure oxydiert wurde, und erst diese, nachdem das

[1]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931. S. 259.

Brom durch Zusatz einiger Körnchen Phenol unschädlich gemacht war, durch die Blaufärbung von Stärke nachgewiesen wurde, die von dem Jod herrührte, das aus zugesetzter Kaliumjodidlösung (über Quecksilber aufbewahrt) nach dem Ansäuern durch die oxydierende Wirkung der Jodsäure freigemacht wurde. Man kann so die Empfindlichkeit des Jodnachweises auf das Sechsfache steigern, muss dafür aber in Kauf nehmen, dass die Jodstärkereaktion nicht mehr sehr charakteristisch für Jod ist.

Reduktion des Chlorsilbers im Wasserstoffstrom. Bei der Reduktion von jodsilberhaltigem Silberchlorid im Wasserstoffstrom findet man in der zur Absorption des Chlorwasserstoffs dienenden Vorlage immer auch Jodwasserstoff. Diese Operation bewirkt also keine Reinigung des Chlors von Jod, wie man auf Grund einer Literaturangabe[1]) hätte vermuten können, wonach Silberjodid selbst bei 700° C durch Wasserstoff nicht merklich reduziert werden sollte.

Umkristallisation von Kaliumchlorid aus Wasser und Aceton. Es wurde festgestellt, dass das aus 3 cm³ einer fast gesättigten, 0·01 mg Kaliumjodid enthaltenden Lösung von Kaliumchlorid in Wasser mit etwa 80 cm³ Aceton gefällte und mit Aceton gewaschene und erhitzte Salz bei Prüfung in der soeben beschriebenen Weise keine Reaktion mehr auf Jod gibt, also dessen Menge unter etwa 0·3 γ sinkt.

Von dieser Umkristallisation, die im Hinblick auf die Entfernung des Jods vielleicht hätte entbehrt werden können, konnte ausserdem erwartet werden, dass sie auch etwa vorhandene kleine Spuren Brom, die durch die übrigen Reinigungsoperationen nicht entfernt worden wären, entfernte, da auch Kaliumbromid leichter als Kaliumchlorid, und zwar etwa 20mal so leicht, in Aceton löslich ist[2]). Dass es sich nur um kleine Spuren Brom handeln konnte, geht aus der nun folgenden Beschreibung der Herstellung bzw. Reinigung der Reagenzien für den Bestrahlungsversuch hervor.

Phosgen. Das dem Chlorphosgen entsprechende Bromphosgen bildet sich wesentlich schwerer als ersteres und war in dem von Kahlbaum bezogenen Präparat in Ampullen sehr wahrscheinlich überhaupt nicht enthalten. Ausserdem siedet es etwa 55° höher als Phosgen und wäre bei der fraktionierten Destillation grösstenteils im Rückstand geblieben.

Quecksilberjodid. Das Quecksilberjodid wurde aus den reinsten im Handel zu habenden Präparaten von Quecksilberchlorid (40 g) und Kaliumjodid (50 g) durch Eintropfenlassen ihrer Lösungen unter Rühren in 3 Liter kaltes Wasser hergestellt, so dass man hoffen konnte, dass etwa in kleinen Mengen vorhandenes Brom als Quecksilberbromid in Lösung geblieben wäre.

Jod. Schliesslich wurde das Jod aus reinstem Handelskaliumjodat in der Weise hergestellt, dass $^5/_6$ der angewandten Jodatmenge in wässeriger Lösung mit Natriumsulfit in der Wärme zu Jodid reduziert wurden, und dass aus diesem nach Ausfällen des Sulfations und überschüssigen Sulfitions mit Bariumnitrat und Filtration durch Zusatz des letzten Sechstels des Jodats und der nicht ganz aus-

[1]) A. Jounniaux, J. Chim. physique 1, 609. 1904. [2]) Axel Lannung, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 255. 1932.

reichenden Menge Schwefelsäure Jod freigemacht wurde, welches auf einer Glasfrittennutsche abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im nichtgefetteten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurde. Das Jod wurde dann noch zweimal im reinen trockenen Luftstrom in stellenweise verengerten Glasröhren sublimiert, wobei jeweils das erstsublimierte Jod verworfen wurde, so dass man annehmen konnte, dass das so gewonnene Präparat recht rein und wenigstens nahezu frei von Brom war.

Eine ganze Reihe schädlicher Verunreinigungen, insbesondere Halogen, hätte selbstverständlich während der Durchführung des schon kurz skizzierten Chlorreinigungsverfahrens durch die dabei benutzten Reagenzien eingeschleppt werden können, wenn diese nicht besonders gereinigt worden wären. Es wurden immer die reinsten Präparate von Kahlbaum oder Merck benutzt und diese so lange einer weiteren Reinigung unterzogen, bis bei ihrer Prüfung auf Halogen im Nephelometer (Empfindlichkeit auf Halogen etwa 0·01 γ in 10 cm³ Versuchslösung) keine Spur mehr dieser in den Ausgangsmaterialien fast immer vorhandenen Verunreinigungen nachzuweisen war.

Wasser. Das Wasser wurde aus dem gewöhnlichen destillierten Wasser des Laboratoriums durch zweimalige Destillation unter Verwendung eines ohne Dichtungsmittel in den verengerten Hals des Destillationskolbens eingesetzten Zinnkühlers hergestellt, wobei zuerst etwas Bariumhydroxyd und Kaliumpermanganat, bei der zweiten Destillation etwas Kaliumbisulfat zugesetzt wurde. Die Verbindung des Kühlers mit den zum Aufbewahren des Wassers dienenden ausgedämpften 3-Liter-Kolben aus Jenaer Glas bildete ein entsprechender Vorstoss aus dem gleichen Glas zur Fernhaltung von Staub. Sonst waren die Kolben mit stanniolumwickelten Korkstopfen verschlossen. Für besondere Zwecke wurde das Wasser ein drittes Mal ohne Zusatz unter Benutzung eines Platinkühlers in einen Quarzkolben destilliert.

Hydrazin. Hydrazin wurde zweimal durch einen ohne Dichtungsmittel so auf einen Jenaer Kolben aufgesetzten Platinkühler destilliert, dass Überspritzen ausgeschlossen war.

Ammoniak. Das Ammoniak wurde aus einem Fraktionierkolben aus Quarz destilliert, dessen zunächst zwecks Zurückhaltung verspritzter Tropfen etwas ansteigendes Kühlrohr unter eisgekühltes reines Wasser in einem Quarzkolben mit Schliffstopfen tauchte. Nephelometrische Prüfung mit Silbernitrat nach Ansäuern mit Salpetersäure ergab absolute Halogenfreiheit.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wurde zur Entfernung flüchtiger Bestandteile ausgekocht und zeigte im Nephelometer keine Halogenreaktion.

Salpetersäure. Die Salpetersäure wurde meist nach einmaliger Destillation unter Verwerfung des ersten und letzten Drittels in der gleichen Apparatur, in der das Hydrazin destilliert wurde, bei Prüfung mit Silbernitrat nach Verdünnung im Nephelometer halogenfrei befunden.

Natriumnitrit. Auch das Natriumnitritpräparat des Handels war fast halogenfrei. Es wurde in heissem Wasser gelöst, durch ein Glasfrittenfilter filtriert und mit Alkohol, der einmal über Calciumoxyd und ein zweites Mal ohne Zusatz

in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur destilliert worden war, gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit wässerigem Alkohol auf einem Glasfrittenfilter wurde die Umfällung wiederholt, um dann eine dritte Kristallisation in einem Quarzgefäss ohne Alkoholzusatz anzuschliessen und die Kristalle auf einem Quarztrichter mit Platinkonus von der Mutterlauge durch Zentrifugieren zu trennen. Die vollständige Trocknung erfolgte über ausgekochter Schwefelsäure; das Salz zeigte im Nephelometer keine Halogenreaktion.

Silbernitrat. Reinstes Handelssilbernitrat wurde fünfmal in ERLENMEYER-Quarzkolben unter Zusatz von reiner konzentrierter Salpetersäure (zwecks Vervollständigung der Ausfällung) und ein letztes Mal ohne diesen Zusatz aus Wasser umkristallisiert. Vor der ersten und letzten Kristallisation wurde durch ein feines Quarzfrittenfilter filtriert. Die Mutterlauge wurde jeweils im Quarztrichter mit Konus abzentrifugiert.

Kaliumbicarbonat. Kaliumbicarbonat wurde dadurch gereinigt, dass es in Quarzgefässen siebenmal aus der 50° warmen Lösung, ein achtes Mal aus der kalten Lösung mit Alkohol (siehe oben bei Natriumnitrit) gefällt und zwischendurch anfänglich auf Glasnutschen abgesaugt, später auf einem Quarztrichter mit Platinkonus abgeschleudert wurde. Schon nach der dritten Kristallisation war im Nephelometer kaum mehr Halogen festzustellen. Vor der ersten und letzten Kristallisation wurde durch einen NEUBAUER-Platintiegel filtriert. Die Trocknung erfolgte im mit reiner Kohlensäure gefüllten Exsiccator über ausgekochter Schwefelsäure.

Aceton. Das Aceton wurde jeweils kurz vor seiner Verwendung mit Pottasche geschüttelt und dann zweimal in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur mit Fraktionieraufsatz destilliert.

Bei allen diesen Operationen mit reinen Substanzen wurde natürlich grösste Sorgfalt darauf verwendet, die Zimmerluft möglichst rein und den in ihr enthaltenen Staub von den Substanzen fernzuhalten. Immer, wenn reine Substanzen offen gehandhabt werden mussten, geschah dies unter einer grossen über dem Tisch aufgehängten Glasplatte. Die Heizung erfolgte ausschliesslich durch elektrische Heizplatten und Öfen. Die reinen flüssigen Substanzen wurden in Quarzkolben mit aufgeschliffenen Stopfen, die festen Substanzen in gutschliessenden Pulverflaschen unter grossen Glasglocken aufbewahrt.

2. Umwandlung des Quecksilberchlorids in reine Salzsäure.

Das Reinigungsverfahren für das als Quecksilberchlorid vorliegende Chlor und dessen Überführung in Salzsäure sollte zunächst an Atomgewichtsbestimmungen mit gewöhnlichem Chlor erprobt werden, bei denen ein Quecksilberchloridpräparat aus Ausgangsmaterial diente, das unter Verwendung derselben Chemikalien, die auch für den Bestrahlungsversuch verwendet worden waren, durch Überleiten von thermisch aus Phosgen freigemachtem Chlor über überschüssiges, mit Glaswolle gemischtem Quecksilberjodid hergestellt war. Erst als das eher etwas zu niedrig ausgefallene Atomgewicht des gewöhnlichen Chlors (vgl. Tabelle 1, S. 129) gezeigt hatte, dass es gelungen war, aus

dem jodhaltigen Quecksilberchlorid eine Salzsäure herzustellen, die sicher frei von Jod und Brom war, wurde das Verfahren in identischer Weise auf das photochemisch erzeugte Chlor übertragen. Im einzelnen wurde dabei so vorgegangen:

Aus der etwa 2 g Quecksilberchlorid enthaltenden jodhaltigen Lösung, die durch Auslaugen des Gemisches von Glaswolle, Quecksilberjodid, Jod und Quecksilberchlorid mit kaltem Wasser und Filtration erhalten worden war, wurde die Fällung des Quecksilbers als Metall nach einer von O. Hönigschmid, L. Birkenbach und M. Steinheil[1]) angegebenen und genau beschriebenen Methode in der Weise ausgeführt, dass zu der in einem Jenaer Rundkolben auf etwa 100 cm³ gebrachten Lösung Ammoniak und Hydrazin mit 50% Überschuss über die stöchiometrisch erforderlichen Mengen zugesetzt wurden. Wenn die Stickstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurde die Lösung so lange bei 90° bis 95° C gehalten, bis sich das Quecksilber zu einem einzigen Tropfen gesammelt hatte und die überstehende Lösung leicht abgehebert werden konnte. Sie wurde jetzt mit 10 cm³ 25%iger Schwefelsäure angesäuert und nach Verdünnung auf 750 cm³ mit einer zur Zerstörung des Ammoniaks und Hydrazins und zur Oxydation des Jodwasserstoffs genügenden Menge von etwa 2·5 g Natriumnitrit versetzt. Das Kochen der Lösung zur Vertreibung des freigemachten Jods wurde in einem $1^1/_2$-Liter-Kolben aus Jenaer Glas vorgenommen, auf den mittels Schliffes nach Art einer Spritzflasche ein aus dem gleichen Glas bestehendes Einleitungsrohr aufgesetzt werden konnte, durch welches reiner Wasserdampf zur Erleichterung des Siedens einströmte. Nach etwa 1 stündigem Kochen wurde abkühlen gelassen, um nochmals etwas Natriumnitrit zuzusetzen und das Kochen sicherheitshalber zu wiederholen. Chlor geht hierbei kaum verloren, auch nicht bei seiner nun folgenden Fällung als Silberchlorid und der dreimaligen Umfällung desselben mit Ammoniak und Salpetersäure: Das aus den 750 cm³ Lösung mit reinem Silbernitrat gefällte und gewaschene Silberchlorid wurde zu diesem Zweck jeweils im Quarzkolben in Ammoniak gelöst, die Lösung durch einen Neubauer-Platintiegel filtriert und aus ihr mit Salpetersäure das Silberchlorid ausgefällt, welches durch Dekantation mit angesäuertem Wasser gewaschen und schliesslich abgesaugt wurde. Zur Überführung des Silberchlorids in Kaliumchlorid wurde der noch feuchte Silberchloridniederschlag aus dem Neubauer-Platintiegel unter Zuhilfenahme eines Platinspatels in ein Quarzschiffchen gebracht, in welchem es nach Trocknung in einer von reiner Luft durchströmten erhitzten Röhre aus Quarz gewogen wurde. Das Schiffchen mit dem Silberchlorid wurde dann in ein Quarzrohr eingeschoben, das am einen Ende mittels ungefetteten weiten Schliffes an die Wasserstoffleitung anzuschliessen war, während am anderen Ende eine ebenfalls aus Quarz bestehende Waschflasche zur Aufnahme des der Absorption des Chlorwasserstoffs dienenden Wassers angeschmolzen war. Die Reduktion wurde bei einer wenig über der Schmelztemperatur des Chlorsilbers liegenden Temperatur, also etwa 460° C, die mit einem über das Quarzrohr geschobenen elektrischen Röhrenofen erzeugt wurde, ausgeführt. Sie dauerte im mässigen Wasserstoffstrom 4 bis 6 Stunden. Der elektrolytisch an Nickelelektroden aus

[1]) O. Hönigschmid, L. Birkenbach und M. Steinheil, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1212. 1923.

30%iger reiner Kalilauge entwickelte Wasserstoff[1]) musste zu seiner völligen Reinigung eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, je einen Waschturm mit Plumbitlösung und ausgekochter Schwefelsäure, dann ein mit Silberspänen gefülltes Rohr, ein ebensolches elektrisch geheiztes mit Palladiumasbest, eine Schicht reinen Ätzkalis von insgesamt 1 m Länge und schliesslich ein Glasfrittenfilter feinster Porengrösse durchstreichen, wobei alle Teile durch unmittelbares Zusammenschmelzen verbunden waren. Zur Herstellung von Kaliumchlorid brauchte, da die Absorption des Chlorwasserstoffs aus dem überschüssigen Wasserstoff im vorgelegten Wasser in analytischen Grenzen vollständig war, die so erhaltene Salzsäure nur mit einer der angewendeten Silberchloridmenge äquivalenten Menge Kaliumbicarbonat neutralisiert zu werden. Die Lösung wurde dann in einer Quarzschale bis fast zur Sättigung an Kaliumchlorid eingedampft und dieses mit etwa 80 cm³ frisch destilliertem Aceton unter Umrühren mit einem Platinspatel gefällt, im Quarzfrittentiegel abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Nachdem das Kaliumchlorid nochmals in Wasser gelöst, filtriert und ein zweites Mal wie oben umkristallisiert war, wurde der Quarztiegel, in dem es sich zum Schluss befand, in ein Quarzgefäss gebracht und in einem Strom von reiner Luft zwecks Verkohlung oder Verbrennung organischer Substanzen auf dunkle Rotglut erhitzt. Auf ein Schmelzen im Platinschiffchen musste wegen der beträchtlichen Flüchtigkeit des geschmolzenen Kaliumchlorids verzichtet werden, um die etwa 6% betragenden Verluste beim Umkristallisieren nicht noch weiter zu steigern. Mit der Filtration von manchmal vorhandenen Spuren von Kohlenstoff war die Reinigung des Chlors beendet. Es war jetzt nur noch seine Überführung aus Chlorkalium in Salzsäure anzuschliessen, was in der Weise ausgeführt wurde, dass es zunächst aus der verdünnten Kaliumchloridlösung mit Silbernitrat als Silberchlorid gefällt und dieses wieder in der schon beschriebenen Weise mit Wasserstoff zu Salzsäure reduziert wurde. Bei dieser Reduktion, die immer erst unmittelbar vor der Ausführung einer Atomgewichtsbestimmung vorgenommen wurde, wurden zur Absorption des Chlorwasserstoffs 30 cm³ besonders reines, frisch durch einen Platinkühler destilliertes Wasser vorgelegt.

3. Synthese von Chlorsilber.

Die eigentliche Atomgewichtsbestimmung, die in ihrem Prinzip schon kurz gestreift worden ist, begann mit der genauen Wägung eines 85 bis 90 cm³ fassenden und 30 g schweren Quarzkölbchens, in welchem die Umwandlung des Silbers in Silberchlorid vorgenommen werden sollte, durch Substitution eines in Grösse, Gewicht und Form sehr ähnlichen, gewissermassen als Gewichtsstück verwendeten zweiten Quarzkölbchens, welches, zusammen mit einigen Gewichtsstücken, auch bei der späteren Wägung des dann Chlorsilber enthaltenden anderen Kölbchens wiederum als Gegengewicht verwendet wurde.

Die wegen des nicht reproduzierbaren Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf das Gewicht solcher Kölbchen in dieser Weise mit ähnlichem Gegengewicht vor-

[1]) Die Reinigungsvorschrift ist entnommen der Arbeit von O. Hönigschmid, E. Zintl und P. Thilo, Z. anorg. Ch. **163**, 65. 1927.

genommenen Wägungen sowie die Vorbereitung dieser Kölbchen zur Wägung sollen in ihren Einzelheiten an Hand der zunächst für die leeren Kölbchen festzustellenden Gewichtsdifferenz, auf die ja obige Wägungsart hinausläuft, dargelegt werden. Die Wägung des Chlorsilber enthaltenden Kölbchens war ganz analog, so dass hierfür eine besondere Beschreibung entbehrt werden kann.

a) Vorbereitung der Kölbchen zur Wägung.

Die Vorbereitung der beiden Quarzkölbchen, an deren 10 cm langen und etwa 1 cm weiten Hälsen leicht abnehmbare Platinschlingen angebracht waren, war selbstverständlich möglichst gleichartig und bestand darin, dass die gut gereinigten Kölbchen ohne jede Berührung mit Kork, Tuch oder ähnlichem in heissem reinem Wasser gebadet und dann nacheinander mit Hilfe eines Platinhakens in das in Fig. 5, gezeichnete Quarzgefäss gebracht, aus der auch die Form der Kölbchen zu ersehen ist. Sie wurden darin nach Aufsetzen der ebenfalls aus Quarz bestehenden Schliffkappe S auf eine Temperatur von etwa 460° C erhitzt. Gleichzeitig wurde zwecks Trocknung nach Anschluss der Apparatur mittels des Schliffes s_1 an eine Luftleitung reine trockene Luft durch die Kölbchen geleitet. Diese Luft, die einer Bombe entnommen wurde, ging zunächst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und dann durch eine elektrisch auf Rotglut erhitzte mit Platinasbest gefüllte Hartglasröhre hindurch, in welcher Staub und organische Substanzen verbrannt werden sollten. Die weitere Reinigung erfolgte durch je einen Waschturm mit alkalischer Permanganatlösung und 10%iger Silbernitratlösung, an welche sich zwei weitere Türme mit reiner ausgekochter Schwefelsäure, eine 1 m lange Röhre mit Ätzkali, eine etwa 30 cm lange mit Glasringen angefüllte Röhre, in welche Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom hineindestilliert worden war, ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäss und schliesslich zur Zurückhaltung etwa mitgerissener fester Partikel ein Glasfrittenfilter feinster Porengrösse angeschlossen waren[1]). Ausser zum Anschluss der Bombe wurde hierbei kein Gummi verwendet, und die langen Schliffe an der Hartglasröhre waren nur am äusseren Ende mit wenig Fett abgedichtet; sonst waren alle Teile der Luftreinigungsanlage miteinander verschmolzen. Es war besonders deshalb von grosser Wichtigkeit, die Luft gut zu reinigen, weil mit ihr in dem in Fig. 5 gezeichneten Gefäss später auch die Abdunstung des flüssigen Inhalts der Wägekölbchen vom Silberchlorid vorgenommen werden sollte. Waren die Kölbchen auf die gewünschte Temperatur gekommen, so liess man etwas abkühlen und brachte dann mittels Platinhakens jedes von

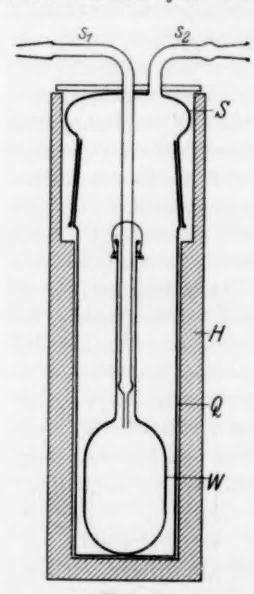


Fig. 5.
Verdampfungsapparat.
(Q Quarzgefäss mit Schliffkappe S, H Heizung, W Wägekölbchen.)

[1]) Die Reinigungsvorschrift für Luft ist entnommen der Arbeit von O. Hönigschmid, E. Zintl und P. Thilo, Z. anorg. Ch. **163**, 65. 1927.

ihnen in seinen eigenen mit Ätzkali gefüllten HEMPELschen Exsiccator, wo sie auf kleinen Stativen ruhten, die so aus Glas und Platindrahtnetz gefertigt waren, dass die Kölbchen nur mit Platin in Berührung kamen.

b) Waage, Wägezimmer und Ausführung der Wägungen.

Die Exsiccatoren wurden jetzt zum Temperaturausgleich im Wägezimmer neben der Waage aufgestellt. Diese war eine von Kaiser & Sievers in Hamburg gelieferte, mit 100 g auf jeder Seite belastbare analytische Waage, auf deren schwingender Skala mit Hilfe eines mit Fadenkreuz versehenen Mikroskopes die $^1/_{100}$ mg unmittelbar abgelesen, die $^1/_{1000}$ mg geschätzt werden konnten. Der Gewichtssatz von Rueppr̈echt in Wien sowie die 5-mg-Reiter waren vor Beginn der Wägungen mit grösster Sorgfalt nach der Methode von RICHARDS[1]) geeicht worden, und an der Waage selbst war für das Reiterlineal eine kleine Korrektur angebracht worden. Ihr Nullpunkt im unbelasteten oder belasteten Zustand war auf wenige γ konstant, wenn nur Sorge darauf verwendet wurde, die Temperatur des Waagebalkens genau konstant zu halten.

Das wurde einmal so erreicht, dass um den eigentlichen Waagekasten herum noch ein zweiter Glaskasten mit Türen und Öffnungen für die verlängerte Arretierungskurbel und das Mikroskop gegeben und vor diesem Kasten zum Schutz gegen die Wärme des Beobachters noch ein grosser Pappschirm, ebenfalls mit Loch für das Mikroskop versehen, gestellt wurde. Ferner wurde der ganze Raum mittels Dampfdruckregulators und elektrischer Heizung während mehrerer Tage und auch beim Eintreten des Beobachters in das Zimmer auf $\pm$ 0·1° C konstant bei 22·5° C gehalten. Es war dies ganz gut dadurch ermöglicht, dass das ausschliesslich für diese Arbeit benutzte Wägezimmer im Keller lag und allseits von kaum benutzten Räumen umgeben, ohne Fenster und sehr klein war, Umstände, die es gleichzeitig ermöglichten, die Luftfeuchtigkeit in diesem Raum durch Aufstellung von Chlorcalcium in grossen Blechwannen gleichmässig und auch im Sommer ziemlich niedrig zu halten, was in Anbetracht des bei Quarz zwar geringen, aber bei der hier geforderten Genauigkeit doch in Betracht kommenden Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf die oberflächlich adsorbierte Wassermenge von Wichtigkeit war.

Einen viel grösseren, ungefähr $^2/_{10}$ mg betragenden Einfluss auf das Kölbchengewicht hatte allerdings der mit dem Augenblick des Aufhängens eines Kölbchens an der Waage beginnende Austausch der im Kölbcheninnern befindlichen trockenen und darum schweren Luft gegen die leichtere Zimmerluft, der zur Folge hatte, dass im Laufe der ersten Stunden das Kölbchengewicht dauernd abnahm, dann, wohl infolge von Adsorption von Feuchtigkeit an den inneren Wänden

[1]) TH. W. RICHARDS, Z. physikal. Ch. 33, 605. 1900.

wieder etwas zunahm, um erst nach etwa 10 Stunden konstant zu werden. Da sich beide Kölbchen aber ganz ähnlich verhielten, war es möglich, die Differenz ihres Gewichts, die ausschliesslich erforderlich war, trotzdem auf etwa ±0·004 mg anzugeben, wenn die Wägung folgendermassen ausgeführt wurde:

Beide Kölbchen wurden gleichzeitig dem Exsiccator entnommen und mittels ihrer Platinschlingen im Waagekasten aufgehängt; das eine davon am Haken der linken Waageschale, das andere unmittelbar daneben an einem im Waagekasten befestigten Platinhaken. Gleichen Bedingungen ausgesetzt, wurden so die Kölbchen 12 Stunden sich selbst überlassen, nachdem noch zuvor das Kölbchen an der Waage, es sei das schwerere von beiden gewesen, mit Gewichten aus einem gewöhnlichen analytischen Gewichtssatz und durch Reiterverschiebung tariert worden war. Nach Ablauf dieser Zeit wurden fünf Umkehrpunkte der schwingenden Skala im Mikroskop sowie der Luftdruck und, falls es nötig war, an den entsprechenden im Waagekasten untergebrachten Instrumenten die relative Feuchtigkeit und die Temperatur abgelesen. Nun wurden die beiden Kölbchen vertauscht, die Waage durch Reiterverschiebung und Auflegen einiger Gewichte (50 mg) auf die linke Waageschale wieder ins Gleichgewicht gebracht und nach frühestens 60 Minuten der neue Nullpunkt sowie der Stand der Instrumente abgelesen. Schliesslich wurde das erste Kölbchen nochmals auf die Waage zurückgebracht und nach einer weiteren Stunde die Konstanz des Nullpunktes kontrolliert. Das Wägezimmer wurde immer nur kurz zur Betätigung der Ablesungen betreten. Falls sich der Luftdruck in diesen 2 Stunden verändert hatte, wurden die Nullpunkte relativ zum ersten entsprechend der Druckänderung korrigiert und dann die Differenz des mittleren Nullpunktes vom Mittel der beiden anderen genommen, welche mit Hilfe der Empfindlichkeit, die übrigens kaum mit der Belastung variierte, in Milligramme umgerechnet wurde. Diese Zahl, die die $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ mg in der Gewichtsangabe des zu wägenden Körpers bestimmt, wurde durch weitere Nullpunktsablesungen, in deren Verlauf sich die Temperatur im Waagekasten um höchstens 0·1°, die relative Feuchtigkeit höchstens um 0·5% änderte, in Abständen von 1 Stunde, wie soeben beschrieben, mindestens viermal bestimmt, wobei sich Werte ergaben, deren extremste selten um mehr als 0·02 mg auseinander lagen und deren Mittel mit einem Fehler von ungefähr ± 0·004 mg behaftet war. Mit dem gleichen Fehler waren auch die in dem Kölbchen wie oben ausgeführten Wägungen des Chlorsilbers behaftet, während sich das Gewicht des ohne Wägegefäss, aber ebenfalls durch Doppelwägung gewogenen Silbers genauer, auf etwa ± 0·001 mg bestimmen liess. Die Gewichte von Silber und Chlorsilber wurden immer unter Zugrundelegung einer aus den Mittelwerten der während einer ganzen Wägung abgelesenen Werte des Luftdruckes, der Temperatur und der Feuchtigkeit berechneten Luftdichte auf das Vakuum reduziert. Die Umrechnung wurde unter Zugrundelegung der folgenden Werte für die Dichte vorgenommen:

Quarz	2·65	Chlorsilber	5·60
Silber	10·49	Messinggewichte	8·40

Nur für die kleine Differenz (50 mg) im Gewicht der beiden leeren Quarzkölbchen war eine Korrektur nicht nötig.

c) Umwandlung des Silbers in Silberchlorid.

Das Atomgewichtssilber, welches im Münchener Atomgewichtslaboratorium hergestellt ist, wurde uns von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Es lag in etwa 1 g schweren Kügelchen vor und wurde vor der Wägung lediglich noch mit Salpetersäure geätzt, mit Ammoniak und Wasser zur Entfernung des Silbernitrats gewaschen und bei 150° C im reinen Luftstrom getrocknet. Ein solches genau gewogenes Kügelchen wurde in das schief gehaltene, gewogene Quarzkölbchen, das in einem 2-Liter-Becherglas mit eben geschliffenem Rand auf einem passenden, aus Glas und Platindrahtnetz gefertigten Stativ stand, gegeben und mit einer aus gleichen Volumenteilen frisch destillierter Salpetersäure und Wasser bestehenden Mischung in solcher Menge (1·8 cm^3 für 1 g Silber) übergossen, dass beim Stehen über Nacht auf einer Heizplatte bei 40° bis 50° C vollständiges Auflösen stattfand.

Dabei wurde das unter 45° geneigte Quarzkölbchen mit einem lose aufsitzenden Stöpsel aus Quarz, das ganze Becherglas mit einem weit übergreifenden Glasdeckel bedeckt gehalten. Wenn kein Silber mehr zu sehen war, wurden noch 10% der angewandten Menge Salpetersäure zugesetzt, um sicher zu sein, dass alles Silber in Silbernitrat verwandelt war. Zu der sehr konzentrierten Silbernitratlösung wurden nun 45 cm^3 frisch destilliertes Wasser, mit welchem gleichzeitig die Quarzbedeckung abgespült wurde, gegeben und durch leichtes Schwenken des ganzen Becherglases mit der schweren Silbernitratlösung vermischt.

Inzwischen war die zur Fällung des Silbernitrats bestimmte Salzsäure durch Reduktion des reinen Chlorsilbers unter Verwendung von 30 cm^3 des gleichen frisch destillierten Wassers als Vorlage hergestellt worden. Sie wurde durch einen etwas ausgezogenen Quarztrichter in das etwas geneigte Quarzkölbchen zu der Silbernitratlösung fliessen gelassen, und zwar immer in einer Menge von 50% Überschuss über die theoretisch zur Silberchloridbildung nötige. Nachdem das Becherglas mit dem den Chlorsilberniederschlag enthaltenden Kölbchen über Nacht auf einer Heizplatte gestanden hatte, die den Kölbcheninhalt auf etwa 75° erwärmte, wurde die Verdunstung der über dem Chlorsilber stehenden Flüssigkeit mit Hilfe eines mässigen reinen Luftstromes in dem schon beschriebenen Verdampfungsapparat in Fig. 5 vorgenommen, wobei die Platinschlinge, die von den chlorhaltigen Dämpfen angegriffen worden wäre, entfernt und die Heizung so reguliert wurde, dass die Verdunstung etwa 12 Stunden dauerte, also bestimmt kein Aufkochen der Flüssigkeit eintrat.

Handelte es sich um einen Versuch mit dem wertvollen photochemisch erzeugten Chlor, so wurde an den Schliff s_2 ein Kühl- und ein Ausfriergefäss angeschlossen, die alle mit der Luft entweichenden Dämpfe festhielten, insbesondere auch alles Chlor, das so für Wiederholungen der Atomgewichtsbestimmung zur Verfügung stand.

Wenn das Chlorsilber trocken war, steigerte man die Temperatur langsam bis zu seinem Schmelzpunkt, liess dann etwas abkühlen und brachte das Kölbchen mit dem klar geschmolzenen, auf weisser Unterlage ganz schwach gelb erscheinenden Silberchlorid mittels passenden Platinhakens in den Exsiccator, wo die Platinschlinge wieder angebracht wurde. Bei allen diesen Arbeiten mit Chlorsilber war der Raum mit rotem Licht beleuchtet, und auch im Wägezimmer wurde bei Wägung von Chlorsilber das Licht nur zu den Ablesungen eingeschaltet, was bei der Art der Ausführung der Wägungen keinen nachteiligen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Nullpunkte hatte.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit der Atomgewichtsbestimmung war selbstverständlich eine absolut verlustfreie Überführung des Silbers in Silberchlorid, was im vorliegenden Falle von vornherein gewährleistet war, wenn nur beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure keine Flüssigkeitsspritzer aus dem Kölbchen entweichen konnten. Jedoch war dies unter den gegebenen Umständen nach Richards[1]) nicht zu befürchten, auch wurde niemals eine Spur Silber in dem Becherglas gefunden, in dem sich das Kölbchen während des Auflösungsvorgangs befand. Der Möglichkeit, dass von der Stelle, wo der Hals des Kölbchens an dieses angeschmolzen ist, dort hängengebliebene Silberchloridreste an das Lufteinleitungsrohr des Verdampfungsapparats (Fig. 5) gelangen konnten, wurde durch die aus der Figur ersichtliche Form dieses Rohres vorgebeugt. Tatsächlich war nie eine Spur Silberchlorid an dem Einleitungsrohr nephelometrisch nachzuweisen, woraus man weiter ersieht, dass auch beim Schmelzen des Chlorsilbers kein Verspritzen stattfand.

Wohl aber musste eine Korrektur für die in messbarer Menge im Wasser und der Salpetersäure enthaltenen nicht flüchtigen Bestandteile berücksichtigt werden. Es war festgestellt worden, dass ein Kölbchen 0·02 bis 0·03 mg an Gewicht zunahm, wenn 80 cm³ Wasser mit 1·5 cm³ konzentrierter Salpetersäure in ihm zur Trockene verdampft wurden, eine Korrektur, die an sich hätte in Rechnung gestellt werden können, die jedoch lieber experimentell dadurch ausgeschaltet wurde, dass in dem als Gegengewicht benutzten Vergleichskölbchen ein Wasser—Salpetersäuregemisch eingedampft wurde, das in Herkunft, Menge und Zusammensetzung genau

[1]) Th. W. Richards, Z. anorg. Ch. **47**, 119. 1905.

den in das andere Kölbchen insgesamt eingebrachten Flüssigkeitsmengen entsprach. Eindampfung, Trocknung und Erhitzung wurden bei dem Vergleichskölbchen in gleicher Weise wie bei dem Silberchlorid enthaltenden Kölbchen durchgeführt, und die Wägung des letzteren erfolgte hierauf in genau der für die leeren Kölbchen schon beschriebenen Weise durch Substitution des leeren Kölbchens und einiger Gewichtsstücke.

Die Atomgewichtsbestimmung wäre hiermit beendet gewesen, wenn das zur Wägung gebrachte Silberchlorid von derselben fraglosen Reinheit gewesen wäre wie das aus dem Hönigschmidschen Laboratorium stammende Silber, was in Anbetracht dessen, dass das Chlorsilber aus einer fast 0·2 norm. Silbernitratlösung gefällt wurde, nicht erwartet werden konnte. Vielmehr musste eine Verunreinigung durch thermisch aus eingeschlossenem Silbernitrat oder auch durch Mitwirkung von Staubspuren aus dem Silberchlorid gebildetem Silber angenommen werden. Aus diesem Grunde wurde das das Silberchlorid enthaltende Kölbchen nach Entfernung der Platinschlinge nochmals in das in Fig. 5 gezeichnete Quarzgefäss gebracht, um das Silberchlorid einer neuerlichen Schmelzung in einem Strome von Chlor und Chlorwasserstoff zu unterwerfen, wie es Richards[1]) bei der Synthese von Chlorsilber getan hat.

Das Chlor, hergestellt aus Kaliumpermanganat, das nach Auskochen seiner verdünnten, etwas angesäuerten Lösung einmal umkristallisiert worden war, und Salzsäure, die in der üblichen Weise durch mehrmaliges Aufkochen mit kleinen Mengen Kaliumpermanganat und Destillation brom- und jodfrei gemacht worden war, und gewaschen in je einem Waschturm mit Wasser und ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure, und der Chlorwasserstoff, hergestellt aus umkristallisiertem, keine Jodreaktion zeigendem Ammoniumchlorid und ausgekochter Schwefelsäure und gewaschen in zwei Waschtürmen mit konzentrierter Schwefelsäure, wurden zu diesem Zweck vereinigt und durch ein feines Glasfrittenfilter hindurch in das mittels Schliff angeschlossene Quarzgefäss geleitet. Wenn das Chlorsilber geschmolzen war, wurde wieder Luft zur Entfernung des Chlor—Chlorwasserstoff-Gemisches durch das Kölbchen geleitet und erst nach etwa $^3/_4$ Stunden die Heizung abgestellt, auf welche Weise vermieden werden sollte, dass gelöstes Chlor oder gelöster Chlorwasserstoff beim Erstarren des nunmehr ganz farblosen Silberchlorids eingeschlossen blieb.

Die Gewichtszunahme bei dieser Operation betrug im Mittel von drei Versuchen 0·026 mg pro Gramm Silberchlorid, was im Atomgewicht des Chlors eine Korrektur von +0·0038 Einheiten bedeutete. Bei nochmaligem Schmelzen von in Chlor—Chlorwasserstoff geschmol-

[1]) Th. W. Richards und R. C. Wells, Z. anorg. Ch. 47, 56. 1905.

zen gewesenem Silberchlorid in Luft ergab sich keine über die Wägefehler hinausgehende Gewichtsänderung mehr.

Die Zahl 0·0038 Einheiten war insofern von Bedeutung, als die Schmelzung in Chlor—Chlorwasserstoff bei dem photochemisch dargestellten Chlor wegen des zu befürchtenden Austausches des gasförmigen Chlors mit solchem im Silberchlorid nicht vorgenommen werden durfte, sondern für dieses Chlor die aus den Versuchen mit gewöhnlichem Chlor im Mittel erhaltene Korrektur am Atomgewicht in Rechnung gesetzt werden musste.

Es wurden insgesamt zwei Atomgewichtsbestimmungen an Chlor aus gewöhnlichem Quecksilberchlorid und zwei an solchem aus photochemisch gewonnenem Quecksilberchlorid ausgeführt. Bei letzterem musste wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge für die zweite Bestimmung das gleiche Chlor verwendet werden, welches hierfür nochmals als Kaliumchlorid zweimal aus Wasser und Aceton umkristallisiert und, wie beschrieben, in Salzsäure übergeführt wurde. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 zu ersehen, in welcher die auf das Vakuum umgerechneten Gewichte von Silber und Silberchlorid, bei letzterem die Werte vor und nach dem Schmelzen im Chlor—Chlorwasserstoffstrom, sowie die aus diesen Zahlen berechneten Verhältnisse Chlorsilber zu Silber und die aus diesen Verhältnissen unter Zugrundelegung des Wertes 107·880 für das Atomgewicht des Silbers berechneten Werte des Atomgewichtes des Chlors aufgeführt sind. Es sei nochmals bemerkt, dass die endgültigen Atomgewichtswerte des photochemisch erzeugten Chlors aus den in der vorletzten Spalte stehenden Werten durch Addition von 0·004 erhalten wurden, da bei diesem Chlor auf eine Schmelzung des Chlorsilbers im Chlor—Chlorwasserstoff-Strom verzichtet werden musste.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, sind die Werte, die für Chlor aus gewöhnlichem Quecksilberchlorid erhalten wurden, wenig niedriger als der als richtig anerkannte Wert 35·457, woraus klar zu folgen scheint, dass das untersuchte Chlor nicht mit Brom oder Jod verunreinigt war, denn dies hätte sich in umgekehrtem Sinne bemerkbar machen müssen.

Um aber auch die Möglichkeit einer Kompensation eines durch Brom oder Jod verursachten und irgendeines in umgekehrtem Sinne wirkenden Fehlers auszuschliessen, wurden noch zwei weitere Chlorsilbersynthesen durchgeführt, bei denen auf die umständliche Reinigung des Quecksilberchlorids verzichtet und unmittelbar von käuflicher

Salzsäure ausgegangen wurde. Diese wurde lediglich nach entsprechender Verdünnung zwecks Entfernung von Brom und Jod mehrmals mit einigen Körnchen Kaliumpermanganat aufgekocht und aus einem Quarzkölbchen zweimal destilliert, wobei immer nur das mittlere Drittel verwendet wurde. Mit einer entsprechenden Menge von dieser sicher brom- und jodfreien Salzsäure wurde unter Einhaltung der früheren Konzentrationen, genau wie dort beschrieben ist, die Fällung des Chlorsilbers und dessen Wägung durchgeführt. Man sieht aus der Tabelle, dass die so erhaltenen Werte für das Atomgewicht sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die sich für das Chlor ergaben, das ursprünglich mit Jod verunreinigt gewesen war.

Tabelle 1.

Chlor	Ag im Vakuum	$AgCl$ im Vakuum vor dem Schmelzen in Cl_2-HCl	$AgCl/Ag$ vor dem Schmelzen in Cl_2-HCl	$AgCl$ im Vakuum nach d. Schmelzen in Cl_2-HCl	$AgCl/Ag$ nach d. Schmelzen in Cl_2-HCl	Atomgewicht des Chlors v. d. Schmelzen in Cl_2-HCl	Atomgewicht des Chlors; endgültiger Wert
1. Aus gewöhnlichem Quecksilberchlorid	1·015234	1·348863	1·328623	1·348891	1·328651	35·452	**35·455**
	1·099682	1·461038	1·328600	—[1]	—[1]	45·450	—[1]
2. Aus käuflicher Salzsäure	1·103741	1·466442	1·328611	1·466478	1·328643	35·451	**35·454**
	0·915368	1·216172	1·328616	1·216213	1·328661	35·451	**35·456**
3. Aus $HgCl_2$ mit photochemisch erzeugtem Chlor	1·058292	1·405817	1·328383	—	—	35·426	**35·430**
	0·973963	1·293807	1·328395	—	—	35·427	**35·431**

IV. Diskussion der qualitativen und quantitativen Versuchsergebnisse.

1. Chemische Unterschiede zwischen Isotopen.

Die vorstehend beschriebenen Atomgewichtsbestimmungen lieferten nach Tabelle 1 das unzweifelhafte Ergebnis, dass das durch Bestrahlung mit der Linie 2816·179 Å aus Phosgen freigesetzte Chlor sich in seinem Atomgewicht von gewöhnlichem Chlor um 0·0245 Einheiten unterscheidet. Die Verschiebung liegt um das 10- bis 20fache ausserhalb der Fehlergrenzen. Vom methodischen Standpunkt, der bereits in der Einleitung kurz

[1]) Durch ein Versehen beim Schmelzen in Cl_2—HCl ist dieser Wert unbrauchbar geworden.

berührt wurde, ist es interessant, dass die hier durchgeführte teilweise Trennung von Isotopen nicht wie bei den bisher durchgeführten Isotopentrennungen auf einer verschiedenen Translationsgeschwindigkeit der durch verschiedene Isotopenkombinationen gebildeten Moleküle beruht, sondern dass die Trennung im vollkommen homogenen System ausgeführt wurde und auf einem unterschiedlichen chemisch-optischen Verhalten der Moleküle beruht. Es wurde gezeigt, dass unter vollkommen homogenen Bedingungen, nämlich bei Einbettung in ein Strahlungsfeld, in welchem die Linie $\lambda = 2816 \cdot 179$ Å mit besonderer Intensität vertreten ist, die eine Isotopenkombination stabiler als die andere ist. Um zu zeigen, dass dieser experimentell festgestellte Unterschied auch als rein chemischer Unterschied im Verhalten der verschiedenen Isotopenkombinationen angesprochen werden darf, möge die folgende Betrachtung angestellt werden, durch welche der Versuch von der ihm infolge der Beschaffung von monochromatischem Licht noch anhaftenden physikalischen Beigabe gelöst wird. Man kann nämlich das monochromatische Licht (Metalllinie), welches im vorliegenden Falle ausserhalb des Bestrahlungsgefässes im elektrischen Funken erzeugt wurde, im Prinzip auch im Bestrahlungsgefäss selber erhalten (Chemiluminescenz). Die Versuche von Haber und Zisch[1], Fränz und Kallmann[2], Beutler und Polanyi[3], Ljalikow und Terenin[4]) über die Reaktion von gasförmigen Alkalimetallen mit gasförmigen Halogenen zeigen z. B., dass man durch Vereinigung der Dämpfe von Natrium und Chlor das D-Licht in Emission erhält. Durch einen ähnlichen Vorgang könnte man sich auch das Aluminiumlicht im Innern des Phosgendampfes durch eine chemische Reaktion erzeugt denken. Da durch das so erzeugte Aluminiumlicht die eine Isotopenkombination mehr als die andere zersetzt wird, würde also in dem gesamten chemischen System die primäre Reaktion, welche die Lichtemission durch das Aluminium zur Folge hat, mit einer Phosgenzersetzung gekoppelt sein, bei welcher vorzugsweise die eine Isotopenkombination in Reaktion tritt. Damit folgt dann aber, dass isotope Elemente

[1]) F. Haber und W. Zisch, Z. Physik 9, 302. 1922. [2]) H. Fränz und H. Kallmann, Z. Physik 34, 924. 1925. [3]) H. Beutler und M. Polanyi, Naturw. 13, 711. 1925. Z. physikal. Ch. (B) 1, 3. 1928. [4]) K. Ljalikow und A. Terenin, Naturw. 14, 83. 1926.

sich tatsächlich nicht nur durch das Atomgewicht unterscheiden, sondern dass sie auch rein chemisch betrachtet als verschiedene Elemente anzusprechen sind, indem sie sich je nach den speziellen Versuchsbedingungen bei einer rein chemischen Reaktion ganz verschieden verhalten können[1]).

2. Richtigkeit der Deutung der Triplette im Phosgenabsorptionsspektrum als Isotopieeffekt.

Ein weiteres qualitatives Ergebnis, welches sich an die Verschiebung des Atomgewichts beim Bestrahlungsversuch anschliesst, ist der damit erbrachte strenge Beweis dafür, dass die Bandenaufspaltungen in Spektren von Molekülen, die aus Isotopengemischen bestehen, tatsächlich durch die Verschiedenheit der Lage entsprechender Absorptionsbanden bei den verschiedenen Isotopenkombinationen zu deuten sind. Wenn auch in vielen Fällen über die Richtigkeit dieser Interpretation kaum Zweifel bestanden haben, so konnte sie doch, wie eingangs gezeigt, im Falle des Phosgens nicht als selbstverständlich betrachtet werden.

3. Das angeregte Molekül zerfällt selbst.

Für die allgemeinere Frage nach dem Verhalten von Molekülen in angeregten Zuständen, ist die Beobachtung insofern von Interesse, als sie zeigt, dass diejenigen Molekülindividuen, welche ein Lichtquant absorbiert haben, oder wenigstens ein Teil von ihnen, selbst zerfallen. Durch die S. 105 gegebene Abschätzung wird es wahrscheinlich gemacht, dass der Zerfall im angeregten Zustand ein monomolekularer nach Art des radioaktiven Zerfalls ist. Dass bei dem Zerfall noch ausserdem Zusammenstösse eine Rolle spielen, kann nicht ganz ausgeschlossen werden, ist aber aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil schon bei wenig kürzeren Wellenlängen

---

[1]) Die Frage nach der Möglichkeit einer rein chemischen Isotopentrennung ist auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit von E. Cremer und M. Polanyi (Z. physikal. Ch. (B) **19**, **443**. 1932) im Zusammenhang mit einem Versuch zur Trennung der Wasserstoffisotopen diskutiert worden. In dem Punkt, dass ein Unterschied im Verhalten der Isotopen auf Grund der Termunterschiede, die wir ja auch bei unserem Versuch effektiv benutzt haben, theoretisch zu fordern ist, sind wir mit jenen Ausführungen einverstanden. Ebenso mit den Betrachtungen, welche das Durchlässigwerden der Potentialschwellen zum Gegenstand haben; dagegen glauben wir, dass die Verhältnisse betreffend die gaskinetische Stosszahl etwas weniger einfach liegen, als dort dargestellt ist, indem bei den schwereren Isotopen Stösse zwar seltener vorkommen, dafür aber länger dauern.

die natürliche Verbreiterung der Absorptionsbanden bereits anzeigt, dass die mit jenen Wellenlängen angeregten Moleküle jedenfalls innerhalb 10^{-11} Sekunden zerfallen müssen und zumindest dort Stösse keine Rolle spielen können.

4. Endliche Zerfallswahrscheinlichkeit angeregter Moleküle.

Das Vorhandensein einer endlichen Zerfallswahrscheinlichkeit bei Molekülen, die im Gebiet selektiver Absorption absorbieren, ist deshalb von besonderem Interesse, weil nach der Theorie dieser Vorgänge im allgemeinen angenommen wird, dass die Moleküle in wohldefinierten Quantenzuständen nicht zerfallen, sondern durch Abgabe ihrer Energie durch Fluorescenz oder sonstwie wieder in den Grundzustand zurückkehren. Der quantitative Betrag der beobachteten Atomgewichtsverschiebung macht es nun allerdings wahrscheinlich, dass die Aussage, die Absorption eines Lichtquants sei von einem Zerfall des Moleküls gefolgt, im Falle der Aluminiumlinie 2816·179 Å nur für einen Teil der Moleküle zutrifft. Wie auf S. 99 auseinandergesetzt, werden 76% der Aluminiumlinie gewissermassen von Molekülen mit einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum und 24% von Molekülen mit einem diskontinuierlichen, mit Isotopieeffekt behafteten Absorptionsspektrum absorbiert. Und es wurde gezeigt, dass unter der Voraussetzung, dass sämtliche Moleküle, sowohl die kontinuierlich als die diskontinuierlich absorbierenden, mit gleicher Quantenausbeute zerfallen eine Atomgewichtsverschiebung von 0·12 Einheiten erwartet werden müsste. Die tatsächlich beobachtete Verschiebung beträgt etwa $^1/_5$ davon. Wenn man eine gewisse, schätzungsweise 20% betragende Verunreinigung der verwendeten Aluminiumstrahlung mit den der Linie 2816·179 Å benachbarten sehr schwachen Begleitern berücksichtigt, lässt sich als vorläufige Deutung der Grösse des beobachteten Effekts angeben, dass 76% des Lichtes, die der kontinuierlichen Absorption entsprechen, gewöhnliches Chlor mit der Quantenausbeute Eins liefern, während 24% des Lichtes selektiv von den Molekülen $COCl_{35}Cl_{35}$ so absorbiert werden, dass sie in einem wohldefinierten angeregten Zustand mit den Schwingungsquantenzahlen $p' = 4$, $q' = 1$ übergehen, und dass $^1/_5$ bis $^1/_4$ der so angeregten Moleküle spontan zerfällt, während der Rest durch Fluorescenz oder anderswie in den Grundzustand zurückkehrt. Da nach der S. 105 gegebenen Extrapolation die Zeit, die das Molekül im angeregten Zustand braucht,

um in die Bruchstücke zu zerfallen, von ähnlicher Grössenordnung gefunden wurde wie die Zeit, die es braucht, um durch Lichtausstrahlung in den Grundzustand zu kommen, kann man die eben gegebene Interpretation der Grösse der beobachteten Effekts als eine doppelte Übergangsmöglichkeit aus dem angeregten Zustand als zutreffend betrachten, obwohl es natürlich auch nicht ganz ausgeschlossen ist, dass trotz weitgehender Massnahmen Kettenreaktionen, Austausch von Cl_{35} mit gewöhnlichem Chlor oder andere Störungsreaktionen stattgefunden haben[1]). Die Annahme einer doppelten

[1]) Störende Reaktionen, welche die Grösse der Atomgewichtsverschiebung heruntersetzen könnten, ohne dass eine geteilte Übergangswahrscheinlichkeit, wie im Text ausgeführt, anzunehmen wäre, wären beispielsweise:

$$1)\ COCl_2^* + (COCl_2) = COCl_2 + (COCl_2^*),$$

d. h. die Anregungsenergie wird beim Stoss auf ein anderes, zunächst nicht angeregtes Molekül übertragen. Falls das letztere in der Folge zerfällt, würde dabei gewöhnliches Chlor erhalten, die Atomgewichtsverschiebung also heruntergesetzt werden. Unter unseren Versuchsbedingungen würde ein angeregtes Molekül mit einem Stossquerschnitt von 10^{-15} cm² während 10^{-8} sec etwa zehn Stösse mit unangeregten Molekülen erfahren. Die Ausbeute beim einzelnen Stoss darf dann, wenn durch diesen Effekt allein die beobachtete Atomgewichtsverschiebung erklärt werden soll, höchstens 14% betragen.

$$2)\ COCl_2^* + COCl_2 = 2\,CO + 2\,Cl_2.$$

Durch diese Reaktion würde, wenn sie mit allen Phosgenmolekülen, welche diskontinuierlich absorbiert haben, vor sich geht, die Atomgewichtsverschiebung auf die Hälfte der sonst zu erwartenden heruntergesetzt.

$$3)\ COCl_2^* + COCl_2 = CO + Cl_2 + COCl_2.$$

Nach dieser Reaktion würde ein Molekül im angeregten Zustand erst beim Zusammenprall mit einem anderen nichtangeregten Molekül zum Zerfall gebracht. Auf die Atomgewichtsverschiebung würde diese Reaktion keinen Einfluss haben, aber der Zerfall der angeregten Moleküle könnte nicht mehr als monomolekular bezeichnet werden. Die Reaktion müsste druckabhängig sein.

Ob eine von den hier erwähnten Reaktionen in erheblichem Umfange stattfindet, dürfte sich wohl durch genaue Messung der Quantenausbeute ermitteln lassen.

Dass aber entweder ein monomolekularer Zerfall oder eine Reaktion nach (2) oder (3), also jedenfalls ein Zerfall der Molekülindividuen, die Licht absorbiert haben, tatsächlich stattfindet, dürfte durch die Verschiebung des Atomgewichts erstmals einwandfrei festgestellt sein. Ein ähnlicher Schluss ist bereits von anderen Autoren gezogen worden; doch scheinen uns die bisher gegebenen Beweise nicht hinreichend zu sein, was an Hand der Beweisführung bei den Versuchen von Almasy und Wagner-Jauregg (loc. cit.) besonders klargemacht werden kann. Wir haben ja festgestellt, dass in dem Gebiet von 2800 Å, welches diese Autoren als das Gebiet der diskontinuierlichen Absorption bezeichnen, ein starker kontinuierlicher Untergrund (80%) vorhanden ist. Aus dem qualitativen Befund, dass mit solchen

Übergangsmöglichkeit mit genau festgelegtem Verhältnis der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten ist ja schon aus thermodynamischen Gründen erforderlich und ist von wesentlicher Bedeutung, wenn die Bedingungen des thermischen chemischen Gleichgewichts durch die optischen Konstanten der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Reaktion ausgedrückt werden sollen. Dass tatsächlich durch optische Konstanten ein thermisches chemisches Gleichgewicht festgelegt ist, ist vor einigen Jahren ausführlich diskutiert worden[1]).

5. Ursache der Kleinheit des beobachteten Effekts.

Nach den Ausführungen des letzten Abschnitts dürfte der Grund, dass durch den Versuch keine 100%ige Trennung der Isotopen erreicht worden ist, darin zu suchen sein, dass an der Stelle der Aluminiumlinie 2816·179 Å eine kontinuierliche Absorption im Phosgen vorhanden war, welche 76% der Gesamtabsorption ausmachte. Es liegt nahe, sich zu fragen, ob die hiervon herrührende quantitative Beschränkung des Ergebnisses des Trennungsversuchs prinzipieller Natur ist, d. h. ob bei allen Molekülspektren in der Gegend, wo Prädissoziation einsetzt, ein kontinuierlicher Untergrund der Absorption von ähnlicher relativer Intensität auftreten wird oder nicht. Vermutlich wird in der Nähe der Prädissoziation, wie die nachfolgende Behanden sein, der aber unter Umständen sehr schwach werden kann,

---

Wellenlängen Zersetzung bewirkt wird, darf also absolut nicht der Schluss gezogen werden, dass diskret absorbierende Moleküle infolge von Zusammenstössen zum Zerfall gebracht werden können. Auch in anderen Fällen, z. B. bei Chlor und Brom, scheint uns das Vorhandensein eines starken kontinuierlichen Untergrunds im Gebiet der sonst diskontinuierlichen Absorption wahrscheinlich, oder doch nicht genügend experimentell ausgeschlossen zu sein.

A priori möchten wir die Wahrscheinlichkeit, dass Stösse nach (2) und (3) eine Rolle spielen, nicht als besonders gross betrachten. Es sind ja sehr viele Fälle bekannt, wo Stösse von optisch angeregten Molekülen mit anderen nicht zu einer Zersetzung führen. So tritt in Lösung trotz reichlicher Stossmöglichkeiten photochemische Zersetzung meist erst da auf, wo das betreffende Absorptionsgebiet auch im Dampfzustand kontinuierlich ist; Ammoniak, welches sich im Dampfzustand photochemisch zersetzen lässt, bleibt in wässeriger Lösung sogar bei Einstrahlung von 120000 cal unzersetzt; die Benzoldampffluorescenz ist gegen Zusammenstösse sehr weitgehend unempfindlich. Aus diesen Gründen haben wir im Text die Annahme eines monomolekularen Zerfalls in den Vordergrund gestellt, weil er sich als logisch notwendig und zur Erklärung der Tatsachen hinreichend erweist, während die Wirksamkeit von Stössen für unsere spezielle Linie zwar möglich, aber in keiner Weise erwiesen ist.

[1]) W. Kuhn, J. Chim. physique **23**, 369. 1926.

trachtung zeigen wird, wohl immer ein Untergrund vorso dass die photochemische Trennung von Isotopen nicht nur bei wiederholter, sondern auch in einer einmaligen Bestrahlung eine quantitative Trennung herbeiführen kann.

6. Erklärung des kontinuierlichen Untergrunds.

Für den vorliegenden Fall des Phosgens möchte man glauben, dass ein beträchtlicher Teil, wenn nicht die ganze kontinuierliche Absorption, an der Stelle der Aluminiumlinie dadurch zu erklären ist, dass die weiter im Ultravioletten liegenden Banden die Erscheinung der Prädissoziation, d. h. eine Steigerung der Halbwertsbreite in zunehmendem Masse aufweisen und dabei in ihrer absoluten Intensität so sehr anwachsen, dass die langwelligen Ausläufer dieser Banden mit insgesamt beträchtlicher Intensität ins Gebiet der selektiven Absorption des Phosgens hineinragen.

Wenn man den Phosgenbanden in der Gegend von $\lambda = 2800$ Å eine Halbwertsbreite von 0·01 Å, bei 2650 Å eine solche von 1·5, bei 2500 Å eine solche von 3·5 zumisst und berücksichtigt, dass der Absolutwert des molekularen Absorptionskoeffizienten bei $\lambda = 2650$ Å 4·5, bei 2500 Å 25 und bei 2350 Å 120 beträgt und gegen das Ultraviolette noch mindestens bis 2100 Å dauernd ansteigt, und wenn man annimmt, dass der Intensitätsverlauf jeder einzelnen Bande durch die Formel

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \frac{\nu'^2}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2}$$

beschrieben wird, ergibt sich in der Tat, dass bei $\lambda = 2800$ Å eine kontinuierliche Absorption mit dem Absorptionskoeffizienten 0·2 bis 0·8 zu erwarten ist, während die tatsächliche Grösse 0·8 ist. Es scheint demnach, dass die vorausgehende Erklärungsweise des kontinuierlichen Untergrunds der scharfen Banden zu Recht besteht, doch ist die Möglichkeit, dass er teilweise von Übergängen aus dem Grundzustand nach einem anderen angeregten Elektronenzustand herrührt, was Henri zur Erklärung des Untergrunds ausschliesslich angenommen hat, nicht auszuschliessen. Falls aber die eben gegebene Interpretation des kontinuierlichen Untergrunds im wesentlichen richtig ist, dürfte ein Zurücktreten des kontinuierlichen Untergrunds im Gebiete der eigentlichen Bandenabsorption auch im Prädissoziationsgebiete insbesondere in solchen Fällen zu erwarten sein, wo die Prädissoziation nicht wie im vorliegenden Falle am langwelligen Ende einer im

übrigen kontinuierlich verlaufenden breiten und intensiven Absorptionsbande, sondern erst am kurzwelligen Ende einer möglichst isoliert liegenden Bande einsetzt.

Zusammenfassung.

Phosgendampf wurde bei einem Druck von 1000 mm und einem Zusatz von Joddampf von 0·13 mm in einer Quarzapparatur mit Licht der Wellenlänge 2816·179 Å bestrahlt. Diese Wellenlänge wurde aus dem Spektrum des Aluminiumfunkens mit Hilfe von Lichtfiltern isoliert. Sie fällt zusammen mit einer Absorptionsbande der Isotopenkombination $COCl_{35}Cl_{35}$ und bewirkt eine photochemische Zersetzung dieser Moleküle. Das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Chlor wurde dem Gasgemisch mit Hilfe von Quecksilberjodid entzogen, von welchem freies Chlor bzw. Chlorjod als Quecksilberchlorid festgehalten wird. Durch eine 6monatige monochromatische Bestrahlung wurden etwa 2 g Quecksilberchlorid gebildet. Eine Atomgewichtsbestimmung (Wägung des Chlors in Form von Silberchlorid) ergab für das photochemisch freigesetzte Chlor ein Atomgewicht von 35·430 gegenüber 35·455 bei gewöhnlichem Chlor.

Die Möglichkeit einer Isotopentrennung unter den vorliegenden Bedingungen zeigt, dass auch für solche angeregte Moleküle, welche streng diskontinuierlich im Gebiet scharfer Bandenabsorption absorbieren, eine endliche Zerfallswahrscheinlichkeit vorhanden sein kann. Eine Abschätzung zeigt, dass von den Molekülen, welche die Linie 2816·179 Å in solcher Weise absorbiert haben, dass sie in den Quantenzustand $p' = 4$, $q' = 1$ gelangen, etwa der fünfte Teil zerfällt, während die übrigen in den Normalzustand zurückkehren.

Mit Bezug auf die Frage nach den chemischen Eigenschaften der Isotopen lässt sich sagen, dass die photochemische Isotopentrennung als rein chemische Methode bezeichnet werden kann und dass infolgedessen die Isotopen eines Elements als chemisch verschieden zu betrachten sind.

Eine Betrachtung über die Entstehung einer dem diskontinuierlichen Absorptionsspektrum überlagerten kontinuierlichen Absorption und deren Auswirkung auf den Grad der erreichbaren photochemischen Isotopentrennung zeigt, dass es prinzipiell möglich sein dürfte, Fälle zu finden, in denen eine praktisch vollständige Isotopentrennung durch eine einmalige Bestrahlung erreicht werden kann.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt. Wir möchten Herrn Prof. Dr. G. Bredig, der uns die Mittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat, hierfür und für das stetige Interesse unsern Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg, an dessen Institut in Heidelberg die Versuche begonnen wurden, sind wir im selben Sinne zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. O. Hönigschmid in München danken wir für die Überlassung des Atomgewichtsilbers und für Ratschläge bei der Durchführung der Atomgewichtsbestimmung. Die Anschaffung der apparativen Hilfsmittel und Reagentien wurde uns zum grössten Teil durch Mittel ermöglicht, die uns von der Rockefeller Foundation gewährt wurden, und durch Beiträge, die wir von der Karlsruher Hochschulvereinigung erhalten haben. Auch die I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh., hat uns gewisse Reagentien und Geräte überlassen. Ein Teil der bei den Arbeiten benutzten Platingeräte, wurde uns von Herrn Prof. Dr. A. Stock zur Verfügung gestellt.

Für alle die genannten Förderungen, von denen jede von sehr grossem Werte für uns gewesen ist, möchten wir auch an dieser Stelle allen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Bindungsart und Gitterbau binärer Magnesiumverbindungen.

(12. Mitteilung über Metalle und Legierungen[1]).)

Von

E. Zintl und E. Husemann.

(Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 33.)

Gitterstruktur und Bindungsart. Metallische Leitfähigkeit „nichtmetallischer" Strukturen. Grenze zwischen Anionenbildnern und Metallen im periodischen System und Struktur der Magnesiumverbindungen. Antiisomorphie von Sesquioxyden und Verbindungen Mg_3X_2.

In der 6. Mitteilung[2]) wurde gezeigt, dass in den grossen Perioden des Systems nur jene Elemente negative Atomionen bilden, die ein bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen. Andererseits wurde vermerkt, dass nach den bisherigen Strukturdaten anscheinend eine Reihe von Koordinationsgittern (z. B. die Typen $NaCl$, $NiAs$, ZnS, CaF_2 und andere) auf solche Verbindungen beschränkt sind, die ein Element ein bis vier Stellen vor den Edelgasen enthalten. Wenn sich die Grenze zwischen Anionenbildnern und echten Metallen in dieser Weise auch kristallchemisch bemerkbar macht, so liegt es nahe, das Auftreten solcher Strukturtypen mit der Bindungsart in Zusammenhang zu bringen. Wie V. M. Goldschmidt[3]) hervorgehoben hat, bestehen zweifellos gesetzmässige Beziehungen zwischen Gittertypus und Bindungsart, jedoch ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Auch die oben genannten Koordinationsgitter sind zweifellos nicht sämtlich aus Ionen aufgebaut. Da sie aber stets ein anionenbildendes Element zu enthalten scheinen, so kann man auf ein gemeinsames Merkmal ihrer Bindungscharaktere schliessen. In Verbindungen, die keine Anionenbildner enthalten, also in Legierungen echter Metalle, sind solche Gittertypen bisher nicht gefunden worden. Wir bezeichnen deshalb vorläufig die in Rede stehenden Koordinationsgitter lediglich zum

---

[1]) 11. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **20**, 272. 1933. [2]) Z. anorg. Ch. **211**, 113. 1933. [3]) V. M. Goldschmidt, Z. Elektrochem. **34**, 453. 1928.

Zweck ihrer Unterscheidung von Legierungsgittern summarisch als „nichtmetallische" Strukturen und bringen die Unterschiede der Konstitution mit solchen der Bindungsart in Zusammenhang.

Besteht diese Abgrenzung zu Recht, dann sind die metallähnlichen Eigenschaften mancher „nichtmetallischer" Strukturen [z. B. *SnSb* (*NaCl*-Typus), *CuSn* (*NiAs*-Typus), *InSb* (Zinkblendestruktur), Mg_2Pb (Fluoritgitter)] nicht als kennzeichnend für die Bindungsart anzusehen, vielmehr kann die Gegenwart leichtbeweglicher Elektronen in solchen Gittern als Folge thermischer Störungen im wesentlich nichtmetallischen Bindungsmechanismus aufgefasst werden, der metallische Anteil der Stromleitung als lichtelektrische Leitfähigkeit, die schon durch ultrarote Frequenzen erregt wird[1]). Dass unter Umständen der Elektrizitätstransport in Stoffen nichtmetallischer Bindungsart zu einem erheblichen Bruchteil durch Elektronen besorgt werden kann, geht am schönsten aus den Untersuchungen von C. TUBANDT[2]) und Mitarbeitern über die gemischte Leitung des β-Silbersulfids und des γ-Kupferjodürs hervor. Der Temperaturkoeffizient der Elektronenleitfähigkeit wird positiv oder negativ sein, je nachdem mit steigender Temperatur die Zunahme der Zahl leichtbeweglicher Elektronen oder die Abnahme der strengen Gitterperiodizität grösseren Einfluss hat[3]).

Zum kristallchemischen Nachweis der Grenze zwischen Anionenbildnern und Metallen dürften die Magnesiumverbindungen geeignet sein. Wenn wir vorläufig die erste Achterperiode des Systems ausser Betracht lassen, so ist festzustellen, dass das Magnesium mit den Elementen ein bis vier Stellen vor den Edelgasen anscheinend nur valenzmässig zusammengesetzte Verbindungen bildet. Gehört aber der Partner des Magnesiums nicht zur Gruppe der Anionenbildner, dann entstehen Legierungsphasen, deren Zusammensetzung nur mehr teilweise und dann offenbar nur zufällig den Valenzgesetzen gehorcht (vgl. Tabelle 1).

---

[1]) Lichtelektrische Leitfähigkeit und Deformation der Anionen: B. GUDDEN und R. POHL, Z. Physik **16**, 42. 1923. Deformierbarkeit der Anionen in Abhängigkeit von Ladung und Grösse: K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23**, 388. 1924. Zusammenhänge von Leitfähigkeit und Bindungsart: G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928.
[2]) C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. anorg. Ch. **160**, 222. 1927. C. TUBANDT, E. RINDTORFF und W. JOST, Z. anorg. Ch. **165**, 195. 1927. [3]) Vgl. dazu J. KOENIGSBERGER in GRAETZ, Handb. d. Elektr. **3**, 661. 1920. Jb. Rad. **11**, 84. 1914.

Tabelle 1. **Zusammensetzung und Konstitution von Magnesiumverbindungen.**

I	II	III	IV	V	VI	VII
Echte Metalle			Anionenbildner			
		Mg_4Al_3	Mg_2X	Mg_3X_2	MgX	MgX_2
Mg_2Cu $MgCu_2$	$MgZn_2$					
$MgAg$	Mg_3Cd $MgCd$ $MgCd_3$		Fluorit- strukturen		Natrium- chlorid- und Wurtzit- strukturen	Rutil- und Schichten- gitter
		Mg_5Tl_2 Mg_2Tl Mg_3Tl_2 [1] $MgTl$				
Legierungsstrukturen			„Nichtmetallische" Strukturen			

Diese stöchiometrische Zweiteilung der binären Magnesiumverbindungen findet sich anscheinend auch in ihrer Konstitution wieder. Die bisher vorliegenden Röntgenuntersuchungen zeigen, dass die Verbindungen des Magnesiums mit Anionenbildnern Strukturen haben, die in Legierungen nicht gefunden wurden (vgl. Tabelle 1). Zu einer strengeren Prüfung sind aber noch viele Strukturbestimmungen erforderlich, und zwar zunächst vor allem an den Legierungen des Magnesiums mit Gallium, Indium, Thallium und den Verbindungen Mg_3P_2, Mg_3As_2, Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2. Die Systeme $Mg-Ga$, $Mg-In$ und $Mg-Tl$ werden zur Zeit von Herrn K. Weckerle im hiesigen Laboratorium untersucht, über die Struktur der letztgenannten Verbindungen berichten wir in dieser Mitteilung.

Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2 haben zum Unterschied von Mg_3P_2 und Mg_3As_2 metallisches Aussehen. Wir erwarten aber, dass in dieser Reihe keine Legierungsstruktur auftritt, dass vielmehr alle vier Verbindungen „nichtmetallische" Konstitution aufweisen. Analoge Gitter müssten also nicht unter den Legierungen, sondern etwa unter heteropolar gebauten Stoffen zu finden sein.

Durch solche Betrachtungen wurden wir vor allem dazu geführt, unsere Magnesiumverbindungen strukturell zu vergleichen mit den zahlreichen Sesquioxyden M_2O_3, von denen V. M. Goldschmidt[2]) ge-

[1]) Formeln nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. G. Grube, Stuttgart.

[2]) Vgl. dazu V. M. Goldschmidt, Fortschr. Min., Krist. u. Petrogr. **15**, 105. 1931.

zeigt hat, dass sie sich nach dem Grössenverhältnis ihrer Bausteine zu einer morphotropen Reihe ordnen. Die unten beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen ergeben, dass die Magnesiumverbindungen antiisomorph sind mit Sesquioxyden[1]). Tabelle 2 gibt die Beziehungen.

Tabelle 2. Antiisomorphie von Magnesiumverbindungen und Sesquioxyden.

Magnesium-verbindungen	Symmetrie	Gitterkonstante Å	Antiisomorph mit
Mg_3P_2	kubisch	$a = 12·03$	C-Sesquioxyden
Mg_3As_2	(T_h^7)	$a = 12·33$	$(Sc_2O_3—Sm_2O_3)$
		$a = 4·573$	
Mg_3Sb_2	trigonal	$c = 7·229$	A-Sesquioxyden
Mg_3Bi_2	(D_{3d}^3)	$a = 4·671$	$(Sm_2O_3—La_2O_3)$
		$c = 7·403$	

In den Magnesiumverbindungen besetzen Magnesiumatome als positive Partner gleiche Lagen wie die (negativen) Sauerstoffionen in den entsprechenden Sesquioxyden und andererseits sind die negativen Komponenten P, As, Sb, Bi in denselben Lagen wie die (positiven) Metallionen der Oxyde. Die strukturelle Funktion von Kation und Anion wird beim Übergang von den Oxyden zu den Magnesiumverbindungen vertauscht, wie es die für solche Fälle von V. M. Goldschmidt geprägte Bezeichnung „Antiisomorphie“ zum Ausdruck bringt. Dem Ersatz der Ionen $Sc^{\cdots}$ bis $Sm^{\cdots}$ durch die grösseren Ionen der Reihe $Sm^{\cdots}$ bis $La^{\cdots}$ entspricht also eine Vergrösserung des negativen Partners in der Folge Phosphor bis Wismut bei den Magnesiumverbindungen. Für die strukturelle Analogie ist es bezeichnend, dass der gleiche morphotrope Übergang von der kubischen C-Form in die trigonale A-Modifikation zu beobachten ist, wenn die Metallionen der Sesquioxyde oder die negativen Partner der Magnesiumverbindungen eine gleichsinnige Änderung ihrer Wirkungsradien erfahren.

Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. G. Grube, Stuttgart, wandelt sich Mg_3Bi_2 bei etwa 700° in eine andere Modifikation um. Eine röntgenographische Untersuchung dieser Änderung wäre mit Rücksicht auf die Feststellungen von V. M. Goldschmidt,

[1]) Auch Mg_3N_2 ist anscheinend mit den C-Sesquioxyden antiisomorph; wir werden darüber später berichten.

F. Ulrich, T. Barth und G. Lunde über die Stabilitätsbereiche der Lanthanidenoxyde[1]) von Interesse.

V. M. Goldschmidt[2]) und seine Mitarbeiter haben ferner gezeigt, dass das Wismutoxyd Bi_2O_3 als Mischkristall mit Yttriumoxyd in der kubischen *C*-Modifikation zu kristallisieren vermag. Damit ergibt sich jetzt eine Art kristallchemischen Zusammenhanges zwischen Bi_2Mg_3 (*A*-Struktur) und Bi_2O_3 (*C*-Struktur im Mischkristall mit Y_2O_3), der freilich durch die Verschiedenheit der Modifikation vorläufig noch etwas erzwungen aussieht. Man kann ihn aber folgendermassen betrachten: Wird der negative Sauerstoff des *C*-Wismutoxyds gegen (positives) Magnesium ausgetauscht und dementsprechend auch der Ladungssinn des Wismuts geändert, so entsteht zunächst eine instabile *C*-Form von Mg_3Bi_2, die morphotrope Umwandlung in die *A*-Modifikation erleidet, weil bei dem Austausch sich das Grössenverhältnis der Partner zu stark geändert und die zulässige Grenze überschritten hat. Es ist zu erwarten, dass sich analoge Fälle finden lassen, in denen nach dem Austauschprozess keine morphotrope Umwandlung eintritt. Unseres Wissens ist erst ein Paar antiisomorpher Verbindungen solcher Art bekannt, nämlich Magnesiumplumbid Mg_2Pb und die β-Modifikation des Bleifluorids F_2Pb[3]). Beide haben das Gitter des Flussspats und in beiden Strukturen sind die Bleiatome in gleicher Position; im ersten Falle ist das Blei mit einem Metalloid, im zweiten mit einem Metall verknüpft. Die Fluorionen von PbF_2 lassen sich ohne Strukturänderung durch Magnesiumionen ersetzen, wenn gleichzeitig die Ladung des Bleis von $+2$ auf -4 geändert wird.

Diese Art der Antiisomorphie ist von Interesse im Zusammenhang mit den Ergebnissen über die Fähigkeit der Elemente zur Anionenbildung. Der Austausch stark negativer Metalloide gegen Metalle ohne Strukturänderung wird nur dann möglich sein, wenn der zweite Partner seinen Ladungssinn ändern kann, wenn er also zur Gruppe der Anionenbildner gehört und demnach im periodischen System ein bis vier Stellen vor den Edelgasen seinen Platz hat. In späteren Mitteilungen hoffen wir weitere Beispiele dafür bringen zu können[4]).

---

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze IV und V, Skr. Norske Vid. Akad. Oslo I, Mat. Nat. Kl. **1925**, Nr. 5 und 7. [2]) V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze V. [3]) N. H. Kolderup, Bergens Museums Aarbok **1924/25**, Nat. R. Nr. 2 (Oslo); zitiert nach Ewald-Hermann, Strukturbericht 1913 bis 1928. [4]) Nach Untersuchungen von G. Brauer im hiesigen Laboratorium haben anscheinend BiF_3 und $BiLi_3$ gleiche Struktur.

Mg_3P_2 wurde schon von L. PASSERINI[1]), Mg_3As_2 von G. NATTA und L. PASSERINI[2]) röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse müssen aber als unrichtig angesehen werden. Die Autoren haben offenbar sehr schwach belichtete Filme benutzt und im allgemeinen nur die stärkeren Interferenzen beobachtet, die nach unserer Bezifferung durch zwei teilbare Indices haben. NATTA und PASSERINI fanden daher Werte für die Gitterkonstanten, die verdoppelt werden müssen. Auch die Deutung, die NATTA und PASSERINI ihren Diagrammen gaben, wäre nicht aufrecht zu erhalten. Die Autoren haben nämlich berechnete und gefundene Intensitäten nur bei den von ihnen beobachteten Linien verglichen, sich aber anscheinend nicht davon überzeugt, ob ihr Strukturvorschlag für die nicht beobachteten Linien (mit gemischten Indices) auch verschwindende Intensität fordert. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, vielmehr müssten z. B. im Diagramm des Magnesiumphosphids von PASSERINI die nicht beobachteten Linien (1 1 0), (2 1 0), (2 1 1), (3 1 0) und andere stärker sein als die beobachtete Interferenz (2 2 2), wenn der Strukturvorschlag der italienischen Autoren richtig wäre.

Darstellung.

Zur Herstellung des Phosphids und Arsenids wurde ein mit Phosphor oder Arsendampf beladener Wasserstoffstrom über erhitztes

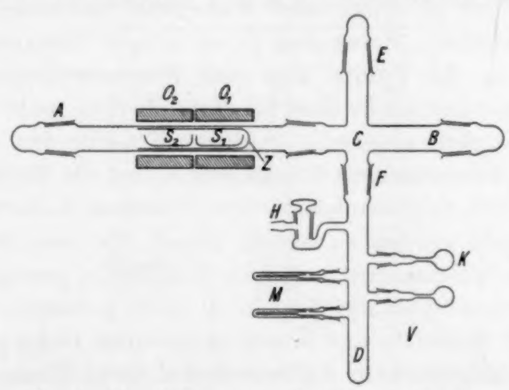


Fig. 1. Darstellung von Mg_3P_2 und Mg_3As_2.

pulverförmiges Magnesium geleitet. Im Apparat Fig. 1 konnten die Präparate dargestellt und verarbeitet werden ohne sie an die Luft zu

[1]) L. PASSERINI, Gazz. **58**, 655. 1928. [2]) G. NATTA und L. PASSERINI, Gazz. **58**, 541. 1928.

bringen. S_1 und S_2 sind zwei Schiffchen aus Supremaxglas; S_1 wurde mit gereinigtem rotem Phosphor oder sublimiertem Arsen, S_2 mit Magnesiumpulver beschickt, das aus reinstem Metall mit einer Stahlfräse unter Luftausschluss hergestellt worden war. Nach gründlichem Evakuieren wurde durch *H* reiner Wasserstoff eingeleitet, der bei *A* wieder entweichen konnte. Die Schiffchen S_1 und S_2 wurden getrennt mit zwei elektrischen Öfen O_1 und O_2 erhitzt, und zwar zunächst auf etwa 600°; zum Schluss wurde lediglich die gebildete Verbindung in S_2 noch einige Zeit auf ungefähr 700° gehalten um einen Überschuss an Phosphor oder Arsen zu vertreiben. Der einseitig geschlossene Zylinder *Z* aus Supremaxglas verhinderte eine Rückdiffusion des Phosphor- oder Arsendampfes im Wasserstoffstrom.

Wir erhielten auf diese Weise die Verbindungen in feinkristalliner Form; Mg_3P_2 war leuchtend gelb, Mg_3As_2 intensiv braunrot gefärbt. Der Zylinder *Z* samt den beiden Schiffchen wurde mit einem durch *A* eingeführten Glasstab dem Wasserstoffstrom entgegen nach *B* geschoben, dann wurde nur das Schiffchen S_2 wieder bis *C* nach links gezogen und dort gekippt, so dass die Substanz sich bei *D* sammelte. Der Schliff *A* wurde hierauf verschlossen und die Verbindung mit einem durch *E* eingeführten, unten pistillartig verbreiterten Glasstab bei *D* gepulvert. Dann konnte das Verteilungsgefäss *V* bei *F* abgenommen und dort im strömenden Wasserstoff mit einer Schliffkappe verschlossen werden. *V* war über *H* mit einem biegsamen, gewellten Tombakrohr an die Pumpe und den Wasserstoffentwickler angeschlossen (Gummischläuche sind für diese Zwecke nicht einwandfrei, weil sie Feuchtigkeit abgeben). Schliesslich wurde das Pulver durch Neigen in die dünnwandigen Glaskugeln *K* und die Markröhrchen *M* verteilt und darin eingeschmolzen. Die Proben in *K* dienten zur Analyse; die Kugeln wurden zu diesem Zweck vor dem Zusammenbau und nach dem Abschmelzen mit ihrer Schliffhülse gewogen.

Wir zertrümmerten die Kugeln in einer grösseren, evakuierten Ampulle durch Schütteln und liessen durch einen Hahn ganz langsam konzentrierte Salpetersäure einfliessen; auf diese Weise konnten die Proben ohne Verluste oxydiert und in Lösung gebracht werden. Der Gehalt an Phosphor oder Arsen stimmte mit der Theorie bis auf wenige Promille überein.

Die Verbindungen Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2[1]) wurden von Herrn H. Schmidt durch Verschmelzen berechneter Mengen der reinen Kom-

[1]) Zustandsdiagramme *Mg—Sb* und *Mg—Bi*: G. Grube, Z. anorg. Ch. **49**, 72. 1906.

ponenten in zugeschweissten Stahltiegeln hergestellt. Sie hatten metallisches Aussehen und bestanden aus einem Aggregat biegsamer hexagonaler Blättchen.

Röntgenographische Untersuchungen.

1. Mg_3Sb_2.

Die Kristalle waren nach der Basis gut spaltbar, aber so biegsam, dass sich bei der Isolierung eine geringe Deformation nicht vermeiden liess. Einkristallaufnahmen lieferten deshalb immer verwaschene und oft ziemlich verzerrte Reflexpunkte, die sich im allgemeinen nicht zu Intensitätsbetrachtungen eigneten, deren Lage aber hinreichend genau vermessen werden konnte. W. ZACHARIASEN[1]) gibt an, dass auch die Kristalle von A-La_2O_3 nach der Basis leicht spaltbar seien und erwähnt die Schwierigkeiten, wegen ihrer Biegsamkeit brauchbare LAUE-Diagramme zu erhalten.

Tabelle 3 gibt die Resultate einer Aufnahme der Basisreflexionen von Mg_3Sb_2, wobei der Kristall um eine in der Blättchenebene liegende irrationale Richtung gedreht wurde, so dass nur die Interferenzen $(0\,0\,l)$ auf den Äquator fielen.

Tabelle 3. Basisreflexionen $(0\,0\,l)$ von Mg_3Sb_2.
Filmdurchmesser 57·3 mm. Kupferstrahlung.

ϑ	hkl	c (Å)
12° 18′	002	7·22
~18° 30′	003	(7·3)
25° 9′	004	7·23
32° 9′	005	7·22
39° 45′	006	7·21
48° 15′	007	7·21
58° 36′	008	7·21
73° 33′	009	7·22
		Mittel: 7·22 Å

(0 0 1) war nicht zu erkennen, (0 0 3) ausserordentlich schwach und undeutlich.

Ein um die Normale zur Blättchenebene gedrehter Mg_3Sb_2-Kristall lieferte ein Schichtliniendiagramm, das in Tabelle 4 nur hinsichtlich der Schichtlinienabstände ausgewertet ist.

[1]) W. ZACHARIASEN, Z. physikal. Ch. **123**, 134. 1926. Z. Krist. **70**, 187. 1929.

Tabelle 4. Drehdiagramm von Mg_3Sb_2 um [0 0 1].
Filmdurchmesser 57·3 mm. Kupferstrahlung.

Schichtlinie Nr.	Abstand vom Äquator in mm	Schichtlinienwinkel μ	c (Å)
1	6·26	12° 19′	7·22
2	13·74	25° 21′	7·19

Wir analysierten die Reflexe des Äquators (h k 0) und der ersten Schichtlinie (h k 1) mit Hilfe des Weissenberg-Böhmschen Röntgengoniometers. Die Daten dieser Aufnahmen führen wir nicht alle zahlenmässig an, sondern beschränken uns auf die Wiedergabe des

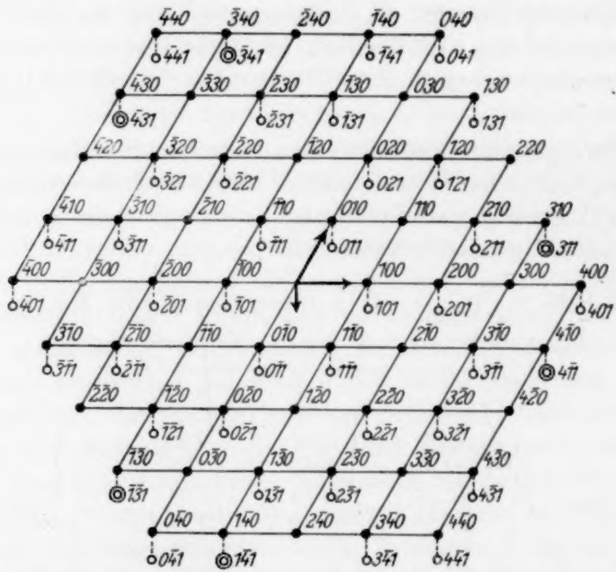


Fig. 2. Reziprokes Gitter von Mg_3Sb_2 nach Konstruktion aus der Weissenberg-Aufnahme eines um [0 0 1] gedrehten Kristalls.

nach dem graphischen Verfahren von W. Schneider[1]) konstruierten reziproken Gitters in Fig. 2. Die Netzebenen (h k 0) und (h k 1) des reziproken Gitters sind in dieser Figur winkeltreu abgebildet, nur die reziproke Achse $\frac{1}{c}$ ist perspektivisch eingezeichnet. In Analogie zu den Beobachtungen von W. Zachariasen am A-La_2O_3 konnte wegen der unscharfen Ausbildung der Reflexe im allgemeinen keine Abweichung

[1]) W. Schneider, Z. Krist. **69**, 41. 1929.

von voller hexagonaler Symmetrie wahrgenommen werden. Für eine Interferenzreihe jedoch war eine solche Abweichung festzustellen: Die in Fig. 2 durch Doppelkreise markierten Interferenzen $(3\,1\,1)$, $(4\,\bar{1}\,1)$, $(1\,4\,1)$, $(\bar{1}\,\bar{3}\,1)$, $(4\,3\,1)$, $(3\,4\,1)$ waren alle deutlich stärker als die im Fall höchster Symmetrie damit gleichwertigen Reflexe $(1\,3\,1)$, $(\bar{1}\,4\,1)$, $(4\,1\,1)$, $(\bar{3}\,\bar{1}\,1)$, $(3\,\bar{4}\,1)$ und $(4\,\bar{3}\,1)$. Dieser Befund entspricht durchaus der für A-Sesquioxyde angenommenen Röntgensymmetrie D_{3d}.

Die Länge der a-Achsen wurde aus den ξ-Koordinaten (Abständen von der Mittellinie) der Intenferenzen im Weissenberg-Diagramm des Äquators approximativ berechnet. Tabelle 5 gibt die Resultate.

Tabelle 5. Äquatorreflexe eines um [0 0 1] gedrehten Mg_3Sb_2-Kristalls. Filmdurchmesser 57·3 mm. Kupferstrahlung. Korrektur für die Kristalldicke: −1·1 mm.

hkl	ξ	ϑ	a (Å)
100	12·4	11·3	4·54
110	20·6	19·5	4·61
200	24·0	22·9	4·57
210	32·0	30·9	4·58
300	36·7	35·6	4·58
220	43·4	42·3	4·57
310	46·0	44·9	4·54
			Mittel: $a = 4·57$ Å

Zur genaueren Bestimmung der Dimensionen des Elementarkörpers und zum Intensitätsvergleich diente ein Pulverdiagramm, dessen geometrische Daten sich in Tabelle 6 finden. Das Pulver wurde unter Luftausschluss hergestellt, zur Beseitigung der Gitterstörungen einige Stunden im Hochvakuum bei 300° getempert und in Markröhrchen eingeschmolzen.

Mit $a = 4·573$ Å, $c = 7·229$ Å und der von F. Weibke[1]) zu 4·09 gefundenen Dichte berechnen sich 1·02 Gruppen Mg_3Sb_2 im hexagonalen Elementarkörper des Magnesiumantimonids. Das Ergebnis ist wiederum in Übereinstimmung mit dem Befund von W. Zachariasen[2]), wonach die A-Sesquioxyde zwei Metall- und drei Sauerstoffatome in der hexagonalen Zelle enthalten.

Was schliesslich die Atompositionen des Magnesiums und Antimons betrifft, so beschränken wir uns auf den Nachweis, dass die für

[1]) F. Weibke, Diss., Hannover 1930. [2]) W. Zachariasen, Z. physikal. Ch. 123, 134. 1926. Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3: Skr. Norske Vid. Akad. Oslo I, Mat. Nat. Kl. 1928, Nr. 4.

A-Sesquioxyde angegebenen Atomlagen auch die Intensitätsabstufung im Pulverdiagramm von Mg_3Sb_2 recht gut erklären.

Die *A*-Modifikation wurde bei den umfassenden Untersuchungen von V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth und G. Lunde[1]) über die Oxyde der seltenen Erden erstmals charakterisiert. W. Zachariasen[2]) hat einen Strukturvorschlag für diese Kristallart angegeben, der später von L. Pauling[3]) durch einen hinsichtlich der Koordinationsart und Atomabstände wahrscheinlicheren ersetzt wurde.

Entsprechend der *A*-Sesquioxydstruktur nach L. Pauling würden in unserem Fall die Atome folgende Lagen einnehmen:

$$Mg \text{ in } 0\,0\,0;\ \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,v,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\bar{v};$$

$$Sb \text{ in } \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\bar{u}.$$

Tabelle 6. Pulverdiagramm von Mg_3Sb_2.
Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter.
Stäbchendicke 0·7 mm.

Nr.	ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	11° 12′	1 0 0	0·0377	0·0378
2	12° 17′	0 0 2	0·0453	0·0453
3	12° 48′	1 0 1	0·0491	0·0491
4	16° 46′	1 0 2	0·0832	0·0831
5	19° 40′	1 1 0	0·1133	0·1133
6	21° 56′	1 0 3	0·1395	0·1397
7	22° 51′	2 0 0	0·1508	0·1510
8	23° 29′	1 1 2	0·1588	0·1586
9	23° 48′	2 0 1	0·1628	0·1624
10	25° 11′	0 0 4	0·1811	0·1813
11	26° 19′	2 0 2	0·1965	0·1964
12	27° 50′	1 0 4	0·2180	0·2190
13	30° 11′	2 0 3	0·2528	0·2530
14	30° 57′	2 1 0	0·2645	0·2643
15	31° 40′	2 1 1	0·2756	0·2757
16	32° 11′	0 0 5	0·2837	0·2833
17	32° 50′	1 1 4	0·2940	0·2946
18	33° 49′	2 1 2	0·3097	0·3096
19	34° 27′	1 0 5	0·3200	0·3210
20	35° 13′	2 0 4	0·3326	0·3323
21	35° 40′	3 0 0	0·3400	0·3398
22	37° 15′	2 1 3	0·3664	0·3663

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03776\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01133 \cdot l^2$; $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å.

$$\mathbf{a = 4{\cdot}573\ \text{Å};\ c = 7{\cdot}229\ \text{Å};\ \frac{c}{a} = 1{\cdot}581.}$$

---

[1]) V. M. Goldschmidt, F. Ulrich, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze IV und V. [2]) W. Zachariasen, Z. physikal. Ch. **123**, 134. 1926. Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO_3: Skr. Norske Vid. Akad. Oslo I, Mat. Nat. Kl. 1928. Nr. 4. [3]) L. Pauling, Z. Krist. **69**, 415. 1928. Vgl. dazu auch W. Zachariasen, Z. Krist. **70**, 187. 1929.

Die Intensität der DEBYE-Linien setzten wir proportional dem Ausdruck

$$H \cdot |S|^2 \cdot \psi \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta},$$

wobei H = Flächenhäufigkeit, S = Strukturamplitude und ψ = Stäbchenabsorptionsfaktor nach A. A. RUSTERHOLZ[1]). Die Atomformfaktoren für Mg und Sb wurden aus den Daten von R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY[2]) interpoliert. Für die Parameter u und v übernahmen wir die von L. PAULING für A-Sesquioxyde angegebenen Werte $u = 0{\cdot}235$ und $v = 0{\cdot}63$. Tabelle 7 stellt die berechneten Intensitäten und die geschätzten Linienschwärzungen gegenüber und zeigt, dass die Übereinstimmung des Ganges durchaus befriedigend ist. Genauere Intensitätsmessungen würden vielleicht noch eine kleine Änderung der Parameter erforderlich machen, jedoch ist dies für unseren Zweck nicht von Belang.

Tabelle 7. Intensitäten im Pulverdiagramm von Mg_3Sb_2.

$h\,k\,l$	Relative Intensität berechnet	Linienschwärzung	$h\,k\,l$	Relative Intensität berechnet	Linienschwärzung
001	0·0	—	$202 + \bar{2}02$	15 + 1 = 16	m
100	8	s—m	113	0·0	—
002	8	s—m	$104 + \bar{1}04$	0·1 + 5 = 5	s
$101 + \bar{1}01$	10 + 22 = 32	sst	$203 + \bar{2}03$	8 + 16 = 24	m—st
$102 + \bar{1}02$	2 + 22 = 24	st	210	6	s
003	0·0	—	$211 + 2\bar{1}1$	9 + 19 = 28	m—st
110	37	sst	005	2	ss
111	0·1	—	114	17	m
$103 + \bar{1}03$	24 + 12 = 36	sst	212 + 212	1 + 20 = 21	m
200	5	ss	105 + 105	14 + 6 = 20	m
112	28	st	$204 + \bar{2}04$	4 + 0·1 = 4	ss
$201 + \bar{2}01$	13 + 6 = 19	m	300	18	m
004	4	ss	$213 + \bar{2}\bar{1}3$	26 + 13 = 39	st

Jedes Antimonatom ist umgeben von

1 Mg im Abstand $d = (v - u) \cdot c = 2{\cdot}86$ Å,

3 Mg „ „ $d' = \sqrt{(1 - v - u)^2 c^2 + \frac{a^2}{3}} = 2{\cdot}82$ Å,

3 Mg „ „ $d'' = \sqrt{(uc)^2 + \frac{a^2}{3}} = 3{\cdot}14$ Å.

[1]) A. A. RUSTERHOLZ, Z. Physik **63**, 1. 1930. [2]) R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY, Z. Krist. **78**, 470. 1931.

Die Magnesiumatome in 0 0 0 sind umgeben von sechs Antimonatomen in der Entfernung $d'' = 3{\cdot}14$ Å, die übrigen Magnesiumatome haben je ein Atom Antimon im Abstand $d = 2{\cdot}86$ Å und drei Atome Antimon im Abstand $d' = 2{\cdot}82$ Å als Nachbarn[1]).

Diese Abstände sind durchaus plausibel; zum Vergleich berechnen wir mit Hilfe der GOLDSCHMIDTschen Radientabelle[2]):

$$r_{Mg}^{[6]} + r_{Sb}^{[6]} = 1{\cdot}50 + 1{\cdot}51 = 3{\cdot}02 \text{ Å},$$
$$r_{Mg}^{[6]} + r_{Sb}^{[4]} = 1{\cdot}50 + \sim 1{\cdot}40 = 2{\cdot}90 \text{ Å}.$$

2. Mg_3Bi_2.

Da Mg_3Sb_2 und Mg_3Bi_2 nach Aussehen, Spaltbarkeit und Biegsamkeit der Kristalle sehr ähnlich sind und auch ganz ähnliche Pulverdiagramme geben, so konnte beim Wismutid auf die Untersuchung

Tabelle 8. Pulverdiagramm von Mg_3Bi_2.
Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·7 mm.

Nr.	ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	10° 57′	1 0 0	0·0361	0·0363
2	11° 59′	0 0 2	0·0431	0·0432
3	12° 30′	1 0 1	0·0468	0·0471
4	16° 21′	1 0 2	0·0792	0·0795
5	18° 12′	0 0 3	0·0975	0·0973
6	19° 15′	1 1 0	0·1087	0·1088
7	21° 26′	1 0 3	0·1335	0·1336
8	22° 21′	2 0 0	0·1446	0·1451
9	22° 59′	1 1 2	0·1525	0·1521
10	23° 15′	2 0 1	0·1558	0·1559
11	24° 33′	0 0 4	0·1726	0·1730
12	25° 45′	2 0 2	0·1887	0·1883
13	27° 15′	1 0 4	0·2097	0·2092
14	29° 30′	2 0 3	0·2425	0·2424
15	30° 17′	2 1 0	0·2543	0·2539
16	31° 0′	2 1 1	0·2653	0·2647
17	32° 6′	1 1 4	0·2824	0·2818
18	33° 3′	2 1 2	0·2974	0·2971
19	33° 35′	1 0 5	0·3060	0·3065
20	34° 19′	2 0 4	0·3178	0·3180
21	34° 52′	3 0 0	0·3268	0·3264
22	36° 24′	2 1 3	0·3521	0·3512
23	37° 26′	3 0 2	0·3695	0·3697
24	38° 0′	1 1 5	0·3790	0·3791
25	40° 6′	2 0 5	0·4149	0·4153

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}03627\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01081 \cdot l^2$; $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å.

$$\mathbf{a = 4{\cdot}666 \text{ Å};\ c = 7{\cdot}401 \text{ Å};\ \frac{c}{a} = 1{\cdot}586.}$$

1) Vgl. Abbildung und Abstandstabellen der A-Struktur in EWALD-HERMANN, Strukturbericht 1923 bis 1928. 2) Vgl. etwa V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Min., Krist. u. Petrogr. **15**, 90. 1931.

von Einkristallen verzichtet werden. Tabelle 8 gibt die Auswertung der Pulveraufnahme von Mg_3Bi_2. Die Elementarzelle ist erwartungsgemäss etwas grösser als jene des Antimonids; das Achsenverhältnis hat in beiden Fällen nahezu den gleichen Wert.

F. WEIBKE[1]) fand die Dichte im Mittel zu 5·94. Mit $a = 4·666$, $c = 7·401$ Å berechnen sich daraus 1·02 Gruppen Mg_3Bi_2 im Elementarkörper.

Legt man wiederum die von L. PAULING angegebene *A*-Sesquioxydstruktur zugrunde, so folgt für Mg_3Bi_2 mit $u = 0·235$ und $v = 0·63$ der in Tabelle 9 verzeichnete Intensitätsgang der Pulverinterferenzen. Er entspricht im allgemeinen[2]) recht gut den Abstufungen der Linienschwärzung.

Tabelle 9. Intensitäten im Pulverdiagramm von Mg_3Bi_2.

h k l	Relative Intensität berechnet	Linienschwärzung	*h k l*	Relative Intensität berechnet	Linienschwärzung
001	0·0	—	113	0·3	—
100	4	s—m	104 + 104	0·0 + 4 = 4	m
002	5	s—m	203 + $\bar{2}$03	5 + 9 = 14	m
101 + $\bar{1}$01	8 + 12 = 20	sst	210	4	s
102 + $\bar{1}$02	2 + 9 = 11	st	211 + 2$\bar{1}$1	9 + 11 = 20	m—st
003	0·1	sss	005	0·9	ss
110	18	st	114	12	m
111	0·1	—	212 + $\bar{2}\bar{1}$2	1 + 10 = 11	m
103 + $\bar{1}$03	13 + 7 = 20	st—sst	105 + $\bar{1}$05	8 + 3 = 11	m
200	3	ss	204 + $\bar{2}$04	3 + 0·0 = 3	s—m
112	19	st—sst	300	10	m
201 + $\bar{2}$01	8 + 5 = 13	m—st	213 + $\bar{2}\bar{1}$3	15 + 7 = 22	m—st
004	3	ss	115	4	s—m
202 + $\bar{2}$02	7 + 1 = 8	m			

Die Atomabstände *Mg-Bi* werden mit $u = 0·235$ und $v = 0·63$ (vgl. oben bei Mg_3Sb_2):

$$d = 2·92 \text{ Å},$$
$$d' = 2·88 \text{ Å},$$
$$d'' = 3·21 \text{ Å},$$

sind also sämtlich um etwa 0·06 Å grösser wie bei Mg_3Sb_2.

[1]) F. WEIBKE, Diss., Hannover 1930.

[2]) Für (104 + $\bar{1}$04) ist die berechnete Intensität zu gering.

3. Mg_3P_2 und Mg_3As_2.

Von diesen Verbindungen erhielten wir bis jetzt nur feinkristallines Material. Die Tabellen 10 und 11 zeigen, dass sich die Pulverdiagramme vollständig mit einer kubisch-quadratischen Form be-

Tabelle 10. Pulverdiagramm von Mg_3P_2.

Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·7 mm.

Nr.	ϑ	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
1	9° 0′	2 1 1	0·0245	0·0246
2	12° 50′	2 2 2	0·0493	0·0493
3	13° 52′	3 2 1	0·0574	0·0575
4	14° 51′	4 0 0	0·0657	0·0657
5	17° 29′	3 3 2	0·0902	0·0903
6	18° 17′	4 2 2	0·0984	0·0985
7	19° 5′	5 1 0 + 4 3 1	0·1069	0·1067
8	20° 33′	5 2 1	0·1232	0·1232
9	21° 16′	4 4 0	0·1316	0·1314
10	23° 16′	6 1 1 + 5 3 2	0·1561	0·1560
11	23° 53′	6 2 0	0·1639	0·1642
12	24° 30′	5 4 1	0·1720	0·1724
13	25° 9′	6 2 2	0·1806	0·1806
14	25° 46′	6 3 1	0·1890	0·1888
15	28° 7′	7 2 1 + 6 3 3 + 5 5 2	0·2221	0·2217
16	28° 38′	6 4 2	0·2296	0·2299
17	30° 19′	7 3 2 + 6 5 1	0·2548	0·2545
18	30° 51′	8 0 0	0·2630	0·2627
19	31° 24′	8 1 1 + 7 4 1 + 5 5 4	0·2715	0·2709
20	33° 57′	6 6 2	0·3119	0·3120
21	34° 27′	7 5 2	0·3200	0·3202
22	34° 59′	8 4 0	0·3287	0·3284
23	35° 29′	9 1 0 + 8 3 3	0·3369	0·3366
24	36° 29′	9 2 1 + 7 6 1 + 6 5 5	0·3535	0·3530
25	37° 28′	9 3 0 + 8 5 1 + 7 5 4	0·3700	0·3695
26	38° 25′	9 3 2 + 7 6 3	0·3861	0·3859
27	38° 55′	8 4 4	0·3946	0·3941
28	39° 24′	9 4 1 + 8 5 3 + 7 7 0	0·4029	0·4023
29	40° 17′	10, 1, 1 + 7 7 2	0·4180	0·4187
30	40° 45′	10, 2, 0 + 8 6 2	0·4261	0·4269
31	41° 48′	10, 2, 2 + 6 6 6	0·4443	0·4433
32	42° 14′	10, 3, 1 + 9 5 2 + 7 6 5	0·4518	0·4516
33	43° 12′	8 7 1 + 8 5 5 + 7 7 4	0·4686	0·4680
34	44° 5′	10, 3, 3 + 9 6 1	0·4840	0·4844
35	45° 3′	11, 1, 0 + 9 5 4 + 8 7 3	0·5009	0·5008
36	45° 57′	11, 2, 1 + 10, 5, 1 + 9 6 3	0·5166	0·5172
37	46° 27′	8 8 0	0·5253	0·5254
38	47° 51′	11, 3, 2 + 10, 5, 3 + 9 7 2 + 7 7 6	0·5497	0·5501
39	49° 17′	10, 6, 2	0·5745	0·5747
40	50° 45′	12, 1, 1 + 11, 5, 0 + 11, 4, 3 + 9 8 1 + 9 7 4	0·5997	0·5993
41	51° 45′	11, 5, 2 + 10, 7, 1 + 10, 5, 5	0·6167	0·6158

$\sin^2 \vartheta = 0·004105\,(h^2 + k^2 + l^2)$; $CuK\alpha = 1·539$ Å; $\boldsymbol{a = 12·01 \pm 0·007}$ Å.

Tabelle 11. Pulverdiagramm von Mg_3As_2.
Filmdurchmesser 114·6 mm. Kupferstrahlung mit Nickelfilter. Stäbchendicke 0·6 mm.

Nr.	ϑ	$h\,k\,l$	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
1	8° 48′	2 1 1	0·0234	0·0234
2	12° 30′	2 2 2	0·0468	0·0468
3	14° 27′	4 0 0	0·0623	0·0623
4	17° 2′	3 3 2	0·0858	0·0857
5	18° 33′	5 1 0 + 4 3 1	0·1012	0·1013
6	20° 44′	4 4 0	0·1253	0·1247
7	21° 21′	5 3 0 + 4 3 3	0·1325	0·1325
8	22° 41′	6 1 1 + 5 3 2	0·1487	0·1480
9	23° 15′	6 2 0	0·1558	0·1558
10	23° 52′	5 4 1	0·1637	0·1636
11	24° 29′	6 2 2	0·1718	0·1714
12	25° 2′	6 3 1	0·1790	0·1792
13	25° 38′	4 4 4	0·1872	0·1870
14	27° 17′	7 2 1 + 6 3 3 + 5 5 2	0·2101	0·2104
15	29° 27′	7 3 2 + 6 5 1	0·2417	0·2416
16	29° 59′	8 0 0	0·2497	0·2493
17	30° 26′	8 1 1 + 7 4 1 + 5 5 4	0·2566	0·2572
18	31° 28′	6 5 3	0·2725	0·2727
19	32° 27′	8 3 1 + 7 5 0 + 7 4 3	0·2879	0·2883
20	32° 57′	6 6 2	0·2958	0·2961
21	33° 54′	8 4 0	0·3111	0·3117
22	35° 21′	9 2 1 + 7 6 1 + 6 5 5	0·3348	0·3351
23	36° 20′	9 3 0 + 8 5 1 + 7 5 4	0·3510	0·3506
24	37° 15′	9 3 2 + 7 6 3	0·3664	0·3662
25	37° 42′	8 4 4	0·3740	0·3740
26	38° 8′	9 4 1 + 8 5 3 + 7 7 0	0·3813	0·3818
27	40° 26′	10, 2, 2 + 6 6 6	0·4206	0·4208
28	40° 53′	10, 3, 1 + 9 5 2 + 7 6 5	0·4284	0·4286
29	41° 45′	8 7 1 + 8 5 5 + 7 7 4	0·4434	0·4441
30	42° 42′	10, 3, 3 + 9 6 1	0·4599	0·4597
31	44° 26′	11, 2, 1 + 10, 5, 1 + 9 6 3	0·4901	0·4909
32	44° 56′	8 8 0	0·4988	0·4987
33	46° 15′	11, 3, 2 + 10, 5, 3 + 9 7 2 + 7 7 6	0·5218	0·5221
34	47° 35′	10, 6, 2	0·5450	0·5454
35	48° 32′	12, 0, 0 + 8 8 4	0·5615	0·5610
36	49° 48′	11, 5, 2 + 10, 7, 1 + 10, 5, 5	0·5834	0·5843
37	50° 45′	12, 3, 1 + 9 8 3	0·5997	0·6000
38	51° 41′	11, 6, 1 + 10, 7, 3	0·6156	0·6156
39	52° 5′	12, 4, 0	· 0·6224	0·6234

$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}003896\,(h^2 + k^2 + l^2)$; $CuK\alpha = 1{\cdot}539$ Å; $\boldsymbol{a = 12{\cdot}33 \pm 0{\cdot}007}$ Å.

ziffern lassen. Da nur Linien mit $h + k + l = 2n$ auftreten, so liegt raumzentrierte Translationsgruppe vor.

Aus den Gitterkonstanten $a(Mg_3P_2) = 12{\cdot}01$ Å, $a(Mg_3As_2) = 12{\cdot}33$ Å und den von F. Weibke[1]) bestimmten Dichten $D(Mg_3P_2) = 2{\cdot}055$, $D(Mg_3As_2) = 3{\cdot}148$ folgt, dass die Elementarkörper 15·9 Gruppen Mg_3P_2 bzw. 16·0 Gruppen Mg_3As_2 enthalten.

[1]) F. Weibke, Diss., Hannover 1930.

Tabelle 12. Intensitäten im Pulverdiagramm von Mg_3P_2.

$h\,k\,l$	Relative Intensität berechnet		Linienschwärzung
110	0		—
200	0·1		—
211	11		s—m
220	0·3		—
310 + 130	0		—
222	61		st
321 + 231	8 + 4 = 12		s—m
400	1		ss
411	1	1	—
330	0		
420 + 240	0·3 + 0·5 = 0·8		ss
332	35		m
422	1		ss
431 + 341	6 + 9 = 15	15	s—m
510 + 150	0		
521 + 241	2 + 2 = 4		s
440	218		ss+
433	2	2	—
530 + 350	0		
600	0·3	0·5	—
442	0·2		
611	3	14	s
532 + 352	7 + 4 = 11		
620 + 260	0·4 + 1·4 = 2		ss
541 + 451	5 + 9 = 14		ss—s
622	64		m—st
631 + 361	15 + 19 = 34		m
444	0·8		—
550	0		
710 + 170	0	2	—
543 + 453	1·8 + 0·2 = 2		
640 + 460	1 + 3 = 4		—
552	0·4		
633	0·7	40	m
721 + 271	27 + 12 = 39		
642 + 462	2 + 1 = 3		ss
730 + 370	0		—
651 + 561	2 + 2 = 4	26	s—m
732 + 372	7 + 15 = 22		
800	52		m
811	10·2		
554	0·3	11	s
741 + 471	0·7 + 0·0 = 0·7		
820 + 280	2·3 + 1 = 3·3	4	—
644	0·7		—
653 + 563	1·2 + 1·8 = 3		
822	3·3	4	—
660	0·6		
831 + 381	2·2 + 0·8 = 3		
750 + 570	0	8	—
743 + 473	2·8 + 2·3 = 5		
662	34		m

Tabelle 13. Intensitäten im Pulverdiagramm von Mg_3As_2.

$h\,k\,l$	Relative Intensität berechnet		Linienschwärzung
110	0		—
200	0·0		—
211	3		s
220	0·0		—
310 + 130	0		—
222	36		sst
321 + 231	0·1 + 0·0 = 0·1		—
400	5		s
411	2	2	—
330	0		
420 + 240	0·3 + 0·2 = 0·5		—
332	6		s
422	0·5		—
431 + 341	3 + 3·5 = 6	6	s
510 + 150	0		
521 + 251	0·8 + 0·9 = 2		—
440	64		sst
433	2	2	ss
530 + 350	0		
600	0·3	0·4	—
442	0·1		
611	2·8	6	ss—[cut off]
532 + 352	1·7 + 1·2 = 2·9		
620 + 260	0·4 + 0·7 = 1		ss
541 + 451	2·5 + 3·4 = 6		ss
622	43		st
631 + 361	5 + 6 = 11		s
444	4		ss
550	0		
710 + 170	0	2	—
543 + 453	1·4 + 0·8 = 2		
640 + 460	0·4 + 1·6 = 2		—
552	0·0		
633	0·6	8	s
721 + 271	4·5 + 2·4 = 6·9		
642 + 462	1·7 + 0·3 = 2		—
730 + 370	0		—
651 + 561	2·0 + 2·1 = 2·1	3	ss
732 + 372	0·2 + 0·7 = 0·9		
800	16		s—m[cut off]
811	4·4		
554	2·2	8	s
741 + 471	1 + 0·6 = 1·6		
644	0·6	3	—
820 + 280	1·5 + 0·9 = 2·4		
653 + 563	1·7 + 2 = 4		ss
822	2·3	2	—
660	0·0		
831 + 381	2·2 + 1·7 = 3·9		
750 + 570	0	7	s
743 + 473	1·5 + 1·4 = 2·9		
662	22		m
752 + 572	0·0 + 0·1 = 0·1		—
840 + 480	2·8 + 2·8 = 6		s

C-Sesquioxyde, das Phosphid und Arsenid des Magnesiums kristallisieren also kubisch mit raumzentrierter Translationsgruppe und enthalten je 80 Atome im Elementarkörper.

Auch für die *C*-Sesquioxyde hat L. PAULING[1]) den ursprünglichen Strukturvorschlag von W. ZACHARIASEN[2]) modifiziert. Ersetzen wir die Metallatome des Sesquioxydgitters durch Phosphor- oder Arsenatome und Sauerstoff durch Magnesium, so ergeben sich folgende Atomlagen in der Raumgruppe T_h^7:

8 *P* oder 8 *As* in der Lage $8e$[3]),
24 *P* oder 24 *As* in der Lage $24e$[3]) (Parameter u),
48 *Mg* in der allgemeinen Lage von T_h^7 (Parameter x, y, z).

Die Parameter haben nach PAULING bei den *C*-Sesquioxyden folgende Werte:

$$u = -0{\cdot}030$$
$$x = 0{\cdot}385$$
$$y = 0{\cdot}145$$
$$z = 0{\cdot}380.$$

Wir berechneten mit den gleichen Parameterwerten die Intensitäten[4]) der Pulverinterferenzen von Mg_3P_2 und Mg_3As_2. Die Tabellen 12 und 13 zeigen, dass die Abstufung der Linienschwärzung auf diese Weise ganz gut wiedergegeben wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) L. PAULING u. M. D. SHAPPELL, Z. Krist. **75**, 128. 1930. [2]) W. ZACHARIASEN, Norsk geol. Tidsskr. **9**, 310. 1926. Skr. Norske Vid. Akad. Oslo I, Mat. Nat. Kl. **1928**, Nr. 4. Z. Krist. **67**, 455. 1928. [3]) Bezeichnung nach R. W. G. WYCKOFF, The analytical expression of the results of the theory of space-groups, Washington 1922. [4]) Als Atomformfaktoren wurden die Werte der nichtionisierten Atome benutzt.

Anmerkung bei der Korrektur: Aus einem Vortragsreferat (Z. angew. Ch. **46**, 23. 1933) ersehen wir, dass M. v. STACKELBERG zum gleichen Resultat wie wir bezüglich der Struktur von Mg_3N_2 und Mg_3P_2 gelangt ist.

Aus dem dritten Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie

teilen wir folgendes mit:

Der diesjährige Bericht der Kommission umfasst die 12 Monate vom 30. September 1931 bis 30. September 1932 (1).

Folgende beide Änderungen in der Tabelle der Atomgewichte wurden vorgenommen: **Jod 126·92** statt 126·932 und **Lanthan 138·92** statt 138·90.

Die Atomgewichtstabelle ist die nebenstehende.

Von einer ausführlichen Wiedergabe des Berichts sehen wir ab. Das Wesentliche ist in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1933, Abt. A, S. 21 bis 30 bzw. in dem Referat von Otto Hahn über Isotopenforschung, ebenda, S. 1 dem deutschen Leser zugänglich gemacht worden.

Für die Redaktion

Bodenstein.

Atomgewichte 1933.

	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht		Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht
Aluminium	*Al*	13	26·97	Neon	*Ne*	10	20·183
Antimon	*Sb*	51	121·76	Nickel	*Ni*	28	58·69
Argon	*Ar*	18	39·944	Niob	*Nb*	41	93·3
Arsen	*As*	33	74·93	Osmium	*Os*	76	190·8
Barium	*Ba*	56	137·36	Palladium	*Pd*	46	106·7
Beryllium	*Be*	4	9·02	Phosphor	*P*	15	31·02
Blei	*Pb*	82	207·22	Platin	*Pt*	78	195·23
Bor	*B*	5	10·82	Praseodym	*Pr*	59	140·92
Brom	*Br*	35	79·916	Quecksilber	*Hg*	80	200·61
Cadmium	*Cd*	48	112·41	Radium	*Ra*	88	225·97
Caesium	*Cs*	55	132·81	Radon	*Rn*	86	222
Calcium	*Ca*	20	40·08	Rhenium	*Re*	75	186·31
Cassiopeium	*Cp*	71	175·0	Rhodium	*Rh*	45	102·91
Cer	*Ce*	58	140·13	Rubidium	*Rb*	37	85·44
Chlor	*Cl*	17	35·457	Ruthenium	*Ru*	44	101·7
Chrom	*Cr*	24	52·01	Samarium	*Sm*	62	150·43
Dysprosium	*Dy*	66	162·46	Sauerstoff	*O*	8	16·0000
Eisen	*Fe*	26	55·84	Scandium	*Sc*	21	45·10
Erbium	*Er*	68	167·64	Schwefel	*S*	16	32·06
Europium	*Eu*	63	152·0	Selen	*Se*	34	79·2
Fluor	*F*	9	19·000	Silber	*Ag*	47	107·880
Gadolinium	*Gd*	64	157·3	Silicium	*Si*	14	28·06
Gallium	*Ga*	31	69·72	Stickstoff	*N*	7	14·008
Germanium	*Ge*	32	72·60	Strontium	*Sr*	38	87·63
Gold	*Au*	79	197·2	Tantal	*Ta*	73	181·4
Hafnium	*Hf*	72	178·6	Tellur	*Te*	52	127·5
Helium	*He*	2	4·002	Terbium	*Tb*	65	159·2
Holmium	*Ho*	67	163·5	Thallium	*Tl*	81	204·39
Indium	*In*	49	114·8	Thorium	*Th*	90	232·12
Iridium	*Ir*	77	193·1	Thulium	*Tm*	69	169·4
Jod	*J*	53	126·92	Titan	*Ti*	22	47·90
Kalium	*K*	19	39·10	Uran	*U*	92	238·14
Kobalt	*Co*	27	58·94	Vanadium	*V*	23	50·95
Kohlenstoff	*C*	6	12·00	Wasserstoff	*H*	1	1·0078
Krypton	*Kr*	36	83·7	Wismut	*Bi*	83	209·00
Kupfer	*Cu*	29	63·57	Wolfram	*W*	74	184·0
Lanthan	*La*	57	138·92	Xenon	*X*	54	131·3
Lithium	*Li*	3	6·940	Ytterbium	*Yb*	70	173·5
Magnesium	*Mg*	12	24·32	Yttrium	*Y*	39	88·92
Mangan	*Mn*	25	54·93	Zink	*Zn*	30	65·38
Molybdän	*Mo*	42	96·0	Zinn	*Sn*	50	118·70
Natrium	*Na*	11	22·997	Zirkonium	*Zr*	40	91·22
Neodym	*Nd*	60	144·27				

Die Diffusionsgeschwindigkeit einiger Metalle in Gold und Silber.

Von

W. Jost.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 33.)

Nach einer vor kurzem angegebenen röntgenographischen Methode wird die Diffusionsgeschwindigkeit von *Pd*, *Pt* und *Cu* in Gold sowie die von *Pd* in Silber über ein grösseres Temperaturintervall verfolgt.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Gold hatte ich bestimmt[1]), indem ich den Kupfergehalt in der Oberfläche einer Goldschicht, die elektrolytisch auf einen Kupferdraht aufgebracht worden war, röntgenographisch ermittelte. Als Voraussetzung bei der Auswertung musste angenommen werden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit im ganzen System gleich gross ist. Um eine bessere Annäherung an diese Voraussetzung zu erzielen[2]), wurden die Versuche wiederholt mit vergoldeten Drähten einer *Cu—Au*-Legierung mit 10 Gewichtsproz. *Cu*. Die Resultate differieren nicht wesentlich von den früheren, wie aus Fig. 1 ersichtlich, wo I die früheren, II die jetzigen Versuche wiedergibt. Weiter wurde dann die Diffusionsgeschwindigkeit von *Pd* und *Pt* in Gold untersucht. Hier mussten unbedingt Legierungen verwandt werden, da die betreffenden Metallpaare bei tieferen Temperaturen ein Entmischungsgebiet aufweisen. Es wurden Legierungen mit 10 Gewichtsproz. *Pd* bzw. 20 Gewichtsproz. *Pt* verwandt. Drähte daraus von 0·5 mm Durchmesser wurden elektrolytisch vergoldet und behandelt, wie am angeführten Orte beschrieben. Wir dürfen uns daher hier darauf beschränken, in Fig. 1, Kurve III und IV, die Resultate wiederzugeben. Endlich wurde das System *Ag—Pd* untersucht, und zwar mit einem Draht mit 20 Gewichtsproz. *Pd*; Resultate sind in Fig. 1, Kurve V, dargestellt.

---

[1]) W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 123. 1932. [2]) Aus den neuen Versuchen folgt übrigens, dass auch schon in der ersten Versuchsreihe die Abweichungen von dieser Voraussetzung nicht sehr gross gewesen sein können.

Bei den Systemen mit *Pd* und *Pt* zeigten sich übrigens gelegentlich Andeutungen dafür, dass eine unstetige Konzentrationsverteilung, also eventuell eine merkliche Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Konzentration vorhanden sein könne. Dies soll später

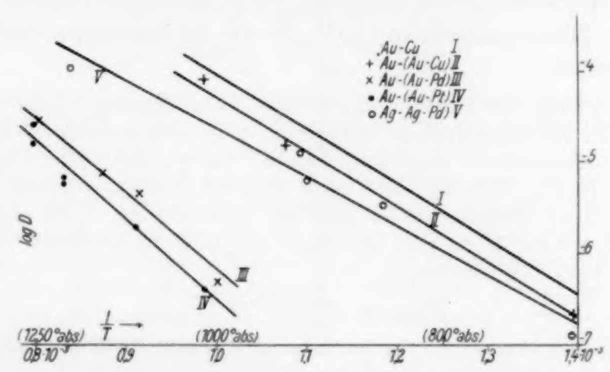


Fig. 1. Diffusionsgeschwindigkeit einiger Metalle in Gold und Silber; es ist aufgetragen $\log D$ gegen $\frac{1}{T}$ (D Diffusionskonstante in $\mathrm{cm}^2\ \mathrm{Tag}^{-1}$).

näher untersucht werden. Wäre dies der Fall, so würden die angeführten Resultate nur Mittelwerte darstellen. Immer lässt sich die Temperaturabhängigkeit durch eine Exponentialformel darstellen. Diese sind für:

Diffusionsgeschwindigkeit in Gold kombiniert mit:

Legierung *Cu—Au* .... D[1]) $= 50 \cdot e^{-27400/RT}$

reinem *Cu* .... $D = 91 \cdot e^{-27400/RT}$

Legierung *Pd—Au* .... $D = 96 \cdot e^{-37400/RT}$

Legierung *Pt—Au* .... $D = 107 \cdot e^{-39000/RT}$

Diffusionsgeschwindigkeit in Silber, kombiniert mit:

Legierung *Au—Ag*[2]) ... $D = 9{\cdot}6 \cdot e^{-26600/RT}$

reinem *Au*[3]) .... $D = 46 \cdot e^{-29800/RT}$

Legierung *Ag—Pd* .... $D = 0{\cdot}55 \cdot e^{-20200/RT}$

Über die auftretenden Konstanten lässt sich nur soviel sagen, dass die Faktoren vor der e-Potenz für die Diffusion in Gold alle von

[1]) D Diffusionskonstante in $\mathrm{cm}^2\ \mathrm{Tag}^{-1}$. [2]) H. Braune, Z. physikal. Ch. 110, 147. 1924. [3]) W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) 9, 730. 1930.

derselben Grössenordnung sind, während die im Exponenten auftretenden Grössen bei den Systemen mit Gold zunehmen mit steigendem Schmelzpunkt des diffundierenden Metalls.

Die Ausführung der Versuche wurde ermöglicht durch die Hannoversche Hochschulgemeinschaft, die die Röntgenapparatur zur Verfügung stellte.

Anmerkung bei der Korrektur. Seit Veröffentlichung meiner ersten Mitteilung ist die röntgenographische Methode auch von anderer Seite zur Bestimmung von Diffusionskonstanten angewandt worden. CH. MATANO (Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. **15**, 351. 1932) hat auf diesem Wege die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer in Nickel bestimmt. Seine Resultate fügen sich gut in die oben gegebene Darstellung meiner Werte ein; aus seinen bei zwei Temperaturen ausgeführten Messungen lässt sich berechnen:

$$D_{(Cu-Ni)} = 90 \cdot e^{-35\,500/RT}.$$

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Technischen Hochschule.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von THEODOR ERNST

„Darstellung und Kristallstruktur von Lithiumhydroxyd“

Z. physikal. Ch. (B) **20**, 65. 1933 ist folgendes zu berichtigen:

Versehentlich ist in der oben genannten Abhandlung (S. 73) für das Gewicht von $^1/_{16}$ Atom Sauerstoff die Zahl 1·666 angewendet worden an Stelle der sonst hier im Institut gebrauchten Zahl 1·65. Die röntgenographische Dichte des Lithiumhydroxyds ist danach 1·448.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Über das Makromolekülgitter des Polyäthylenoxyds[1]).

Von

Erwin Sauter in Freiburg i. Br.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 33.)

Die hochmolekularen Polyäthylenoxyde wurden einer röntgenometrischen Strukturuntersuchung unterworfen. Dazu standen Fraktionen von den mittleren Molekulargewichten 2400 bis herauf zu 100000 zur Verfügung, die alle das gleiche Makromolekülgitter zeigen. Durch elastische Deformation gelang es, beim *Eu*-Polyäthylenoxyd (100000) gute Fasertextur zu erzeugen und so genauere Kenntnis über das Makromolekülgitter zu erhalten. Es ergibt sich eine Bestätigung der aus Viscositätsmessungen ermittelten „Mäanderform" der Polyäthylenoxydhauptvalenzkette, die auch im kristallisierten Zustand vorhanden ist. Um zu speziellen Vorstellungen über die Anordnung der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) auf der Hauptvalenzkette im Kristall zu kommen, werden allgemeine Aussagen über die besonderen Eigenschaften des Gittertyps der Makrofadenmoleküle (= Makrostabmoleküle) zugrunde gelegt.

Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben H. Staudinger und H. Lohmann über das Polyäthylenoxyd berichtet[2]). Zwei Konstitutionsformeln wurden in dieser Arbeit für die Polyäthylenoxydhauptvalenzkette aufgestellt und geprüft. Sie sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Fig. 1. Zickzackform und Mäanderform der Polyäthylenoxydkette.

Das Ergebnis war, dass die Mäanderform als die zutreffende anzusehen ist. Dieselbe lässt erklären, warum äquipolymere Produkte von

[1]) Zugleich 78. Mitteilung in der Reihe: Über hochpolymere Verbindungen. Vorhergehende Mitteilung siehe 77. Mitteilung Lieb. Ann. **501**, 162. 1933. [2]) Siehe H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, S. 287 bis 332, Julius Springer, Berlin 1932. Im folgenden immer als „Staudingers Buch" angeführt. Siehe weiter die frühere Arbeit von H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2395. 1929.

Polyoxymethylen und von Polyoxyäthylen dieselbe Viscosität in gleich konzentrierten Lösungen besitzen und weshalb im Vergleich zu den Paraffinen und Polyoxymethylenen die entsprechenden Polyäthylenoxyde ein viel grösseres Lösungsvermögen und einen beträchtlich tieferen Schmelzpunkt haben.

Deshalb wurde die Erwartung ausgesprochen, dass auch durch die röntgenometrische Untersuchung der hochmolekularen Polyäthylenoxyde zwischen der Zickzackformel und der Mäanderformel zu entscheiden möglich sein sollte, da nach STAUDINGER beim Übergang vom flüssigen oder gelösten in den kristallisierten Zustand und umgekehrt eine beträchtliche Gestaltsänderung der Hauptvalenzkette nicht eintritt[1]).

Aus den bisher veröffentlichten Pulverdiagrammen[2]) waren noch keine Angaben über das Makromolekülgitter der Polyäthylenoxyde abgeleitet worden. Es wurde nur die Beobachtung mitgeteilt, dass zwei Produkte vom mittleren Molekulargewicht 3100 und 13000 identische Makromolekülgitter aufzeigten.

Im folgenden werden die Ergebnisse neuer röntgenometrischer Untersuchungen gebracht.

I. Weitere Röntgenuntersuchungen an hochmolekularen Polyäthylenoxydfraktionen.

a) Nachweis, dass alle verwendeten Produkte auch röntgenometrisch einheitlich und polymerhomolog sind.

Die hier benutzten Polyäthylenoxydfraktionen besassen folgende von H. LOHMANN[3]) viscosimetrisch bestimmte Molekulargewichte: 2400, 8000, 16000, 33000, 55000, 100000. Von diesen Produkten zählen die ersten drei noch zu den Hemikolloiden (sie ergeben Lösungen von hemikolloidem Charakter), während die drei letzteren zu den *Eu*-Kolloiden zu rechnen sind.

Diese Polyäthylenoxyde, die sämtlich Dihydrate sind, waren durch Polymerisation mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt

[1]) Diese Annahme folgt aus dem STAUDINGERschen Viscositätsgesetz. Vgl. H. STAUDINGER und R. NODZU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 723. 1930. Ferner STAUDINGERS Buch, S. 80. [2]) Siehe STAUDINGERS Buch, S. 294. [3]) Von diesen Produkten sind die *Eu*-kolloiden bisher noch nicht beschrieben worden. Dies wird in den Ber. Dtsch. chem. Ges. erfolgen. H. LOHMANN hat die polymerhomologe Reihe der Polyäthylenoxyde für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung gestellt, wofür auch hier herzlichst gedankt sei.

worden. Das höchstmolekulare *Eu*-Polyäthylenoxyd konnte nur unvollständig durch dialytische Reinigung vom Katalysator befreit werden (*Ca*-Hydroxyd), von dem es etwa 2% zurückbehielt. Die übrigen Produkte waren bedeutend reiner. Besonders das Produkt vom Molekulargewicht 2400 enthielt keine nachweisbaren Mengen von Verunreinigung mehr.

Es wurden zunächst die Pulverdiagramme der verschiedenen Proben miteinander verglichen. In der Fig. 2 ist die Reproduktion

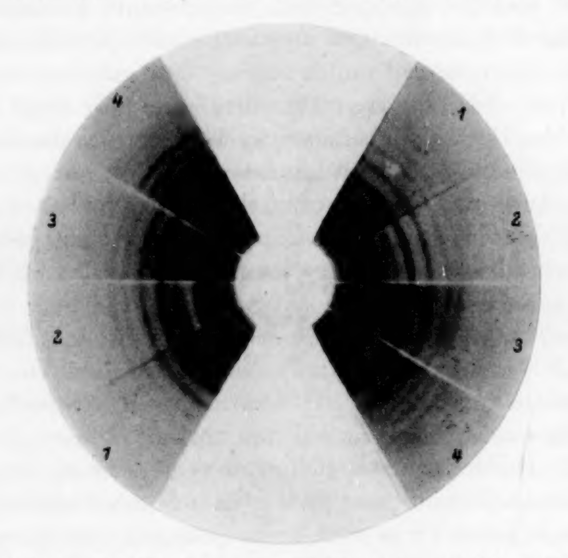


Fig. 2. Vergleich der Polyäthylenoxyde vom Molekulargewicht: 1. 100000, 2. 2400, 3. 16000, 4. 33000.

eines Vergleichsdiagramms wiedergegeben, bei welchem die DEBYE-SCHERRER-Diagramme von vier Polyäthylenoxyden radial zum Primärfleck auf einem ebenen Film angeordnet sind. Die zu diesem Zweck verwendete ebene metallene Sektorblende wurde durch zentrale Aufschraubung direkt auf die Filmfläche aufgepresst und nach jeder Aufnahme einfach verschoben. Wert wurde auf eine gleichmässige Beschaffenheit der Präparate und ihre Zentrierung auf der Präparatachse gelegt. Die Aufnahme wurde mit der neuen Universalröntgengoniometerkamera des Verfassers hergestellt[1]).

[1]) Siehe E. SAUTER, Z. Krist. **84**, 461. 1933 und Z. Krist. **85**, 1. 1933.

Die Vermessung der Pulverdiagramme der angeführten Polyäthylenoxyde ergab wieder, dass dieselben identische Makromolekülgitter besitzen. Die Interferenzen der verschiedenen Fraktionen stimmen auch in bezug auf die relativen Intensitäten so weitgehend überein, dass ohne photometrische oder ionometrische Untersuchung keine Unterschiede festzustellen sind. Was das höchstmolekulare *Eu*-Polyäthylenoxyd anbetrifft, so lässt sich über seinen Katalysatorgehalt leicht folgendes sagen. Aus der Lösung schieden sich *Eu*-Polyäthylenoxyd und Calciumhydroxyd als getrennte kristalline Phasen ab, wobei das Polyäthylenoxyd krypto- (mikro-) kristallin herauskam und das Calciumhydroxyd grobkristallin. Das geht aus dem Pulverdiagramm (und dem späteren Faserdiagramm) bei nicht gedrehtem Präparat daraus hervor, dass neben den homogenen Interferenzkreisen des Polyäthylenoxyds diskrete Interferenzpunkte des Calciumhydroxyds auftreten, wobei etwa 100 Einzelkristalle des letzteren von einer Grösse von etwa $^{1}/_{1000}$ mm linear vom Primärstrahl getroffen sein mögen. Auch konnten diese Einsprenglinge mit Hilfe des Mikroskops gut wahrgenommen werden.

Das *Eu*-Polyäthylenoxyd (100000) besitzt also das gleiche Makromolekülgitter[1]) wie die nicht so hochmolekularen Produkte. Dieser Befund ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil nur das höchstmolekulare Produkt elastisch genug war, um stärkere Dehnung (über 100%) auszuhalten. Dadurch entstand eine hohe Orientierung der Kristallite in die Dehnungsrichtung, was sich in dem guten Faserdiagramm erkennen liess. Bisher ist es noch nicht gelungen, wie beim Polyoxymethylen, Einkristalle zu beobachten.

Wie bei den Polyoxymethylenen, wo von einem Polymerisationsgrad von etwa 20 an aufwärts immer das gleiche Makromolekülgitter röntgenometrisch beobachtet wird[2]), ist es auch bei den hochmolekularen Polyäthylenoxyden. Trotz weitgehend variierender physikalischer und chemischer Eigenschaften bilden sie stets das gleiche Makromolekülgitter aus. Bei diesen hochmolekularen Produkten dürfte eine einigermassen verlässliche röntgenometrische Ermittlung des Polymerisationsgrades nach den bisherigen Erfahrungen praktisch unmöglich sein.

[1]) Vgl. H. Staudinger und R. Signer, Z. Krist. **70**, 193. 1929. [2]) Vgl. H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927. Ferner J. Hengstenberg, Ann. Physik **84**, 245. 1927. H. Staudinger und R Signer, Z. Krist. **70**, 193. 1929. E. Sauter, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 417. 1932. Staudingers Buch, S. 113ff.

b) Herstellung und Röntgenaufnahmen von Fasern des *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000).

Die charakteristischen elastischen Eigenschaften des *Eu*-Polyäthylenoxyds vom Molekulargewicht 100000 sind bedingt durch den hohen Polymerisationsgrad dieses Produktes, der etwa 2000 ist. Bei einer Reihe anderer synthetischer Hochpolymerer, wie z. B. dem *Eu*-Polystyrol[1]) und dem *Eu*-Polyoxymethylen[2]) und anderen sind diese für den hohen Polymerisationsgrad bezeichnenden hohen elastischen Eigenschaften schon beschrieben worden. In welchem Temperaturintervall die Elastizität ein Optimum zeigt, hängt natürlich bei diesen Makrofadenmolekülen ausser vom Polymerisationsgrad besonders noch von der Grösse der der Fundamentalgruppe (dem Grundmolekül) jeweils zukommenden zwischenmolekularen Gitterkräfte ab[3]). Die hohen plastisch-elastischen Eigenschaften dieser Produkte hängen mit der Weichheit ihrer Kristallite eng zusammen. Da erfahrungsgemäss meistens die Dicke eines solchen Kristallits (quer zur Stabmolekülachse) ungefähr dem Polymerisationsgrad umgekehrt proportional ist, nimmt bei den höchstmolekularen Stabmolekül-Kristallit-Konglomeraten die mechanische Verformung in hohem Masse den Charakter einer molekularen, nichtmicellaren Gitterschiebung an[4]). Die polymerhomologe Reihe der kristallisierten Polyäthylenoxyde bildet ein vorzügliches Beispiel dafür, wie sich die plastische Verformbarkeit und die Elastizität in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ändern. Die niedriger molekularen Produkte sind paraffinähnlich und gehen allmählich in kautschukähnliche über. Bei den Versuchen, um aus den verschiedenen Fraktionen durch Dehnung eines dichten Präparatstreifens hohe Orientierung der Kristallite in die Dehnungsrichtung zu erzeugen, zeigte sich, dass bei Zimmertemperatur erst von einem Molekulargewicht von etwa 20000 an eine merkliche teilweise reversible Dehnbarkeit auftritt. Diese vergrössert sich zusehends bei den Produkten vom Molekulargewicht 33000 und 55000 und erreicht bei dem *Eu*-Polyäthylenoxyd (100000) nochmals eine beträchtliche Steigerung. Ein Präparatstreifen des letzteren ist über 100% dehnbar bei

---

[1]) Siehe STAUDINGERS Buch, S. 122 bis 123, 185. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3036. 1926. [2]) STAUDINGERS Buch, S. 261. [3]) Über die plastischen und elastischen Eigenschaften des *Eu*-Polystyrols beim Erwärmen vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3039. 1926 und **63**, 929. 1930. Koll. Z. **60**, 296. 1932. [4]) Die bei den hochmolekularen organischen Stoffen häufig auftretende Polymorphie ändert an dieser Sache naturgemäss wenig.

gewöhnlicher Temperatur. Die Dehnung ist zuerst ziemlich reversibel, geht aber, ähnlich wie beim Kautschuk, nicht zurück, wenn ein Faden lange Zeit (über 24 Stunden) in stark gedehntem Zustand war und wieder entspannt wird. Gleichzeitig mit diesem Vorgang tritt eine merkliche Erhöhung der Zugfestigkeit ein[1]). Ein so gedehnter Faden erlangt etwa die gleiche Festigkeit wie ein gleich dicker Kautschukfaden. Bei der Dehnung des *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000) stellen sich, infolge der abnormen Länge der Stabmoleküle im Kristallit, die Makromoleküle in besonders hohem Masse in die Dehnungsrichtung ein, wie aus den Röntgenaufnahmen hervorgeht. Bei solchen Substanzen gibt es ja im Gegensatz zu anderen bekannten Gittertypen praktisch nur eine einzige Gleitrichtung, nämlich die entlang der Fadenmolekül-

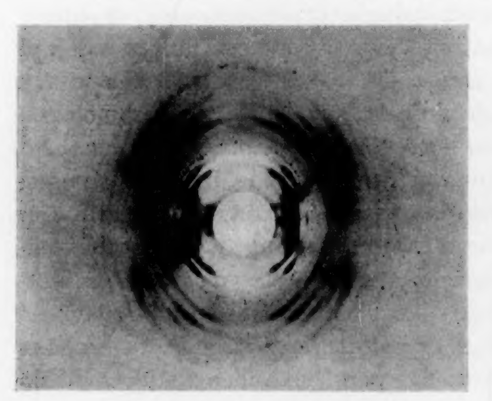


Fig. 3. Faserdiagramm des *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000).



Fig. 4. Aufnahme mit geneigter Faserachse auf die schräge Filmebene.

achse. Aus diesem Grunde ist dann im Faserdiagramm von Fadenmakromolekülgittern die Identitätsperiode in der Faserrichtung gleich der zwischenatomaren Periodizität auf der Fadenmolekülachse.

Die Fig. 3 gibt das Faserdiagramm des *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000) wieder, das mit $Cu-K$-Strahlung aufgenommen wurde. Das Diagramm zeichnet sich durch starke Aufspaltung der Debye-Scherrer-Kreise und die grosse Zahl beobachtbarer Interferenzpunkte aus.

1) Es ist wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgang neben der Orientierung eine Sammelkristallisation der „weichen Kristallite" eintritt. Auch kann bei den höchsten Polymerisationsgraden ein Teil der „Kristallite" für die Röntgenstrahlen „amorph" sein.

Um in Ergänzung zu dieser Aufnahme die zur Faserachse diatrope Netzebene zur Reflexion zu bringen, wurde die Faserachse senkrecht zur Drehachse gestellt und geschwenkt. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Diagramme stets das gleiche Aussehen hatten, ob um Bereiche von 90° oder weniger geschwenkt wurde. Bei einer Aufnahme, bei der die Faserachse einen Winkel von etwa 20° gegen die Primärstrahlnormale bildete und ausserdem die Interferenzen auf einem schräg stehenden ebenen Film aufgefangen wurden, ergab sich genau das gleiche Interferenzbild. Diese Aufnahme ist in der Fig. 4 zu sehen. Um es vorwegzunehmen sei bemerkt, dass Reflexe der diatropen Ebene (= Basis) nur in siebenter Ordnung und in vierter Ordnung beobachtet wurden. Die Pfeile zeigen die Basisreflexe.

c) Auswertung der Röntgendiagramme.

Die Tabelle 1 enthält die aus einer Reihe von Pulver-, Faser- und Schwenkdiagrammen ermittelten Interferenzen, ihre sin ϑ-Werte für $\lambda = 1{\cdot}54$ Å, die geschätzten Intensitäten und die Schichtlinienzugehörigkeit in bezug auf das Faserdiagramm, wobei auch die Basisreflexionen aus dem Schwenkdiagramm einer Schichtlinie angegliedert wurden.

Tabelle 1.

Nr.	sin ϑ	Intensität	Schichtindex	Indizierung [1]
1	0·106	s.schwach	I	$11\bar{1}$
2	0·117	schwach	0	101
3	0·121	s.schwach	I	111
4	0·133	schwach	0	002
5	0·138	s.schwach	I	012
6	0·163	s.schwach	IV	040
7	0·169	s.stark	0	200, $20\bar{1}$, 102
8	0·196	schwach	I	211, $21\bar{2}$
9	0·205	mittel	IV	042
10	0·208	s.stark	II	221, $22\bar{2}$
11	0·221	schwach	II	$12\bar{3}$
12	0·229	mittel	IV	240, $24\bar{1}$
13	0·234	mittel	0	202, $20\bar{3}$
14	0·237	schwach m.	III	033, $13\bar{3}$
15	0·243	schwach	I	$21\bar{3}$
16	0·270	schwach m.	I	014, $11\bar{4}$
17	0·283	mittel	VII	070
18	0·308	mittel	IV	$34\bar{3}$, $14\bar{4}$

[1]) Diese Indizierung ist aus dem später gebrachten reziproken Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ hier vorweggenommen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	sin ϑ	Intensität	Schichtindex	Indizierung
19	0·308	mittel	VI	2 6 1, 2 6 $\bar{2}$
20	0·308	mittel	VII	0 7 2
21	0·316	mittel schw.	II	3 2 2
22	0·344	mittel	VII	0 7 3
23	0·358	schwach	II	3 2 3
24	0·372	schwach	V	3 5 2
25	0·372	schwach	VII	2 7 $\bar{3}$
26	0·390	schwach	IV, VI	3 6 2, 4 4 1, 1 4 $\bar{5}$, 4 4 $\bar{3}$
27	0·407	s schwach	V	4 5 $\bar{1}$, 1 5 5
28	0·418	s.schwach	VI	2 6 4, 2 6 $\bar{5}$
29	0·428	s schwach	VI	1 6 5, 4 6 1, 4 6 $\bar{3}$
30	0·460	s.schwach	IV	5 4 $\bar{3}$
31	0·460	s.schwach	VI	4 6 $\bar{4}$
32	0·482	s schwach	VIII	4 8 1

In der Tabelle 2 ist das Ergebnis der Schichtlinienauswertung des Faserdiagramms (siehe Fig. 3) enthalten.

Tabelle 2.

Schichtlinien-index	2 e mm	tg μ	μ in °	sin μ	Periode in Å
I	4·5	0·0790	4° 31′	0·079	19·5
II	9·2	0·163	9° 18′	0·159	19·4
III	13·8	0·242	13° 36′	0·235	19·7
IV	19·0	0·333	18° 26′	0·316	19·5
V	24·5	0·430	23° 17′	0·396	19·5
VI	31·0	0·544	28° 33′	0·479	19·3
VII	38·0	0·667	33° 40′	0·554	19·5
VIII	46·5	0·816	39° 12′	0·632	19·5

Die Periodizität in der Richtung der Faserachse beträgt danach 19·5 Å.

Zur weiteren Auswertung des Faserdiagramms und des Schwenkdiagramms wird hier der graphische Weg eingeschlagen, der in der geometrischen Konstruktion des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ besteht. Nach der Braggschen Formel entspricht jede Interferenz einem Punkt im reziproken Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ mit dem Radiusvektor sin ϑ vom Anfangspunkt (0 0 0) des reziproken Gitters aus. Ein Faserdiagramm entspricht einer Rotationsprojektion (Zusammenklappung) des rezi-

proken Gitters auf eine Ebene[1]). Das zusammengeklappte reziproke Gitter oder das hier zu indizierende „Interferenzenfeld" kann aus dem Faserdiagramm leicht konstruiert werden. Um die Indizierung zu erhalten, muss das Kristallsystem und das reziproke Schichtebenennetz ermittelt werden, durch dessen Translation entlang der reziproken Faserrichtung das reziproke Raumgitter aufgebaut wird.

Der hier gewählte Weg zur Konstruktion des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ ist vor kurzem am Beispiel des Hydratcellulosegitters erläutert worden[2]). Es werden hierbei die beobachteten Interferenzen mit ihren $\sin\vartheta$-Werten und ihren Intensitäten in den Teil des reziproken Indexgitters eingetragen, der alles Charakteristische enthält. Dies ist im Falle einer monoklinen Substanz ein vollständiger Quadrant des reziproken Gitters.

Aus dem Faserdiagramm und der Identitätsperiode in der Richtung der Faserachse ergibt sich neben der Verteilung der Interferenzen auf die verschiedenen Schichtlinien die Grösse der Translation auf der reziproken Gittergeraden, die die möglichen Basisinterferenzen enthält und welche die Richtung der Reflexe $(0\,k\,0)$ genannt sein möge. Diese Translation sei gleich $\frac{\lambda}{2}\cdot\frac{1}{d_{(0\,1\,0)}}$. Wenn die Gittergerade senkrecht auf den Schichtlinien (den Schichtebenen) des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ steht, dann sei $\frac{1}{d}=\frac{1}{I}$, wo I die Faseridentitätsperiode ist. Wie durch das Diagramm der Fig. 4 nahegelegt wird, steht die diatrope Ebene senkrecht zur Faserachse, womit auch die Schichtebenen im reziproken Gitter senkrecht zur reziproken Faserrichtung anzuordnen sind. Dies bestätigt sich dadurch, dass der $\sin\vartheta$-Vektor der sicher beobachteten Basisinterferenz, vom Nullpunkt $(0\,0\,0)$ auf die reziproke Gittergerade mit den Translationen $\frac{\lambda}{2}\cdot\frac{1}{I}$ abgetragen, genau der siebenten Ordnung der Basis entspricht. Hierdurch wird das trikline Kristallsystem aus der weiteren Diskussion ausgeschlossen. Um weiter zwischen den übrigen Kristallsystemen zu entscheiden, ist es notwendig, die Haupttranslationen im reziproken Schichtebenennetz und den von denselben

---

[1]) Vgl. E. Schiebold, Fortschr. Min. Krist., Petrographie **11**, 158. 1927; ferner J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. **113**, 117. 1927. [2]) Vgl. E. Sauter, Z. Krist. **84**, 453. 1933. In dem dort nicht besonders erwähnten Fall, dass die Faserachse eine trikline Achse oder eine monokline a- oder c-Achse ist, fällt die Zusammenklappungsachse des reziproken Gitters nicht mit einer kristallographischen Hauptrichtung zusammen.

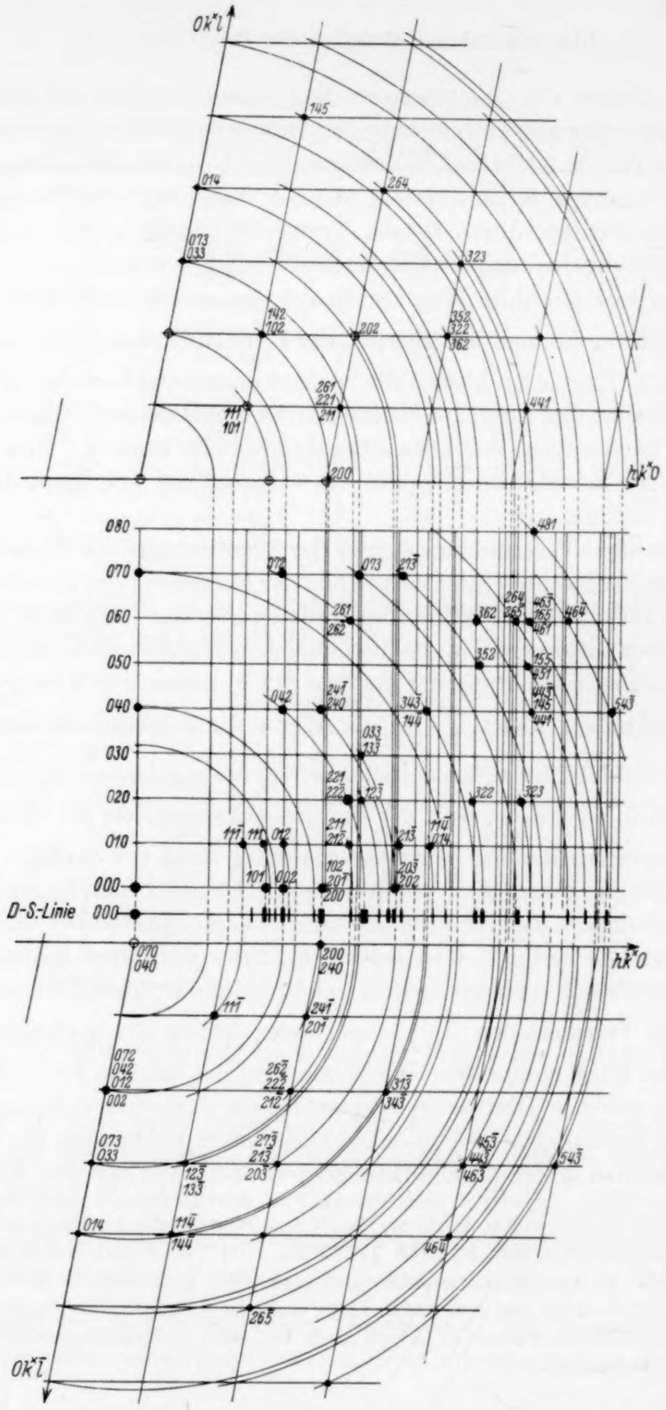


Fig. 5. Interferenzenfeld und Interferenzenlinie mit Indexfeld und -Linie des monoklinen reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$.

eingeschlossenen Winkel zu ermitteln. Zu diesem Zweck sei das Faserdiagramm in die ihm entsprechende Zusammenklappung des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ (der Rotationsprojektion desselben auf eine Ebene) umgezeichnet. Wie schon gesagt, erhält man so das „zu indizierende Interferenzenfeld". Wenn es gelingt, in das zu „indizierende Interferenzenfeld" das „Indexfeld" hineinzulegen, dann sind alle Interferenzen des Faserdiagramms indiziert. Das kann leicht ausgeführt werden, wenn das Schichtebenennetz bekannt ist. Dieses gilt es also zu ermitteln. In Fig. 5 (Mitte) ist, wenn man nur die eingetragenen Interferenzen betrachtet, das zu „indizierende Interferenzenfeld" des Faserdiagramms in der bekannten Weise konstruiert worden. Auch die auf dem Faserdiagramm nicht vorhandenen Reflexe der Basis sind der Absicht gemäss eingetragen.

Das Kristallsystem des hochmolekularen Polyäthylenoxyds wäre natürlich am einfachsten und einwandfreiesten aus Einkristallen zu ermitteln. Wegen des hohen Polymerisationsgrades besteht bei den vorliegenden Produkten keine Aussicht, aus Lösung Einkristalle zu züchten[1]). Die beim β-Polyoxymethylen beobachtete polymerisierende Kristallisation ist hier nicht vorhanden. So ist man auf die Faserdiagramme der höchstmolekularen hochelastischen Polyäthylenoxydfraktionen angewiesen.

Zur Ermittlung des Flächengitters der Schichtebenen des reziproken Gitters sei die Äquatorschichtlinie des Faserdiagramms verwendet. Hier sind vier Reflexe vorhanden (vgl. Tabelle 1, Fig. 3 und 5), die auf der nullten Schichtlinie der Rotationsprojektion des reziproken Gitters (Fig. 5, Mitte) mit anwachsendem sin ϑ zunächst die Nr. 1, 2, 3, 4 als Bezeichnung tragen sollen. sin ϑ von Nr. 4 ist doppelt so gross als der von Nr. 1. Diese beiden Interferenzen liegen vermutlich auf der gleichen Gittergeraden des reziproken Gitters. Die zwei anderen Interferenzen Nr. 2 und 3 liegen auf Gittergeraden, die je einen Winkel gegen die Richtung der Sinusvektoren 1 und 4 im Flächengitter der nullten Schichtebene bilden. Man kann nun, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist (an der Seite rechts von der Rotationsprojektion), mit den Vektoren sin ϑ_2 und sin ϑ_3 ausgehend von (0 0 0) zwei Seiten eines Parallelogramms bilden, dessen lange Mittellinie die Länge des Vektors sin ϑ_4 besitzt. Der auf dem Vektor sin ϑ_4 abgetragene Vektor sin ϑ_1 veranlasst dann eine Halbierung der Vektoren sin ϑ_2 und sin ϑ_3, welche

[1]) Vgl. STAUDINGERS Buch, S. 116ff. Ferner H. STAUDINGER und R. SIGNER, Lieb. Ann. **474**, 187. 1929.

als die Hauptgittergeraden des reziproken Schichtebenennetzes gewählt seien.

In Fig. 5 ist das so abgeleitete Flächengitter der Schichtebenen in Bereiche zwischen zwei Achsen geteilt (wegen der Symmetrieverhältnisse braucht ferner nur ein Bereich von 180° gezeichnet zu werden) und rechts und links in bestimmter Weise an das „zu indizierende Interferenzenfeld" gesetzt worden. Wie man der Fig. 5 entnehmen kann, ist es nun einfach, das Schichtebenennetz auf eine Hilfsschichtlinie (parallel zu den anderen verlaufende Schichtlinie) zusammenzuklappen (rotierend zu projizieren), was durch die eingezeichneten Kreisbogen getan wird. Diese lineare Rotationsprojektion (Indexlinie) der möglichen Interferenzen im reziproken Schichtebenennetz muss jetzt entlang der Richtung der möglichen Reflexe $(0\ k\ 0)$ an die verschiedenen Schichtlinien verschoben werden. Hiermit ist in das Interferenzenfeld ein Indexfeld eingetragen worden, das alle überhaupt möglichen Reflexionen angibt. Wenn das oben abgeleitete Schichtebenennetz richtig ist, dann muss im Interferenzenfeld jede beobachtete Interferenz auf einem Gitterpunkt des Indexfeldes liegen. Wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist, stimmt das abgeleitete Indexfeld und die Indexlinie gut mit dem Interferenzenfeld und der Interferenzenlinie überein, was die Annahme rechtfertigt, das abgeleitete reziproke Gitter als das zutreffende anzusehen. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, weitere Angaben über das Makromolekülgitter der Polyäthylenoxyde zu machen.

Das Makromolekülgitter des Polyäthylenoxyds ist also monoklin. Die Winkel β und β' lassen sich aus dem reziproken Schichtebenennetz berechnen. Es ist

$$\cos\frac{\beta}{2} = \sqrt{\frac{s(s-r_4)}{r_2 \cdot r_3}};$$

wobei

$$s = \frac{1}{2}(r_2 + r_3 + r_4)$$

und

$$r_{2,3,4} = \sin\vartheta_{2,3,4}.$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte folgt:

$$\frac{\beta}{2} = 50°\ 30', \text{ also } \beta = 101° \text{ und } \beta' = 79°;\ \sin\beta' = 0{\cdot}9816.$$

Folgende Benennungen seien jetzt eingeführt: Die Äquatorialinterferenz des Faserdiagramms

Nr. 2 sei die Interferenz (0 0 2),
,, 3 ,, ,, ,, (2 0 0),
,, 4 ,, ,, ,, (2 0 2),
dann ist ,, 1 ,, ,, ,, (1 0 1).

Durch diese Festsetzung haben alle Interferenzen im Interferenzenfeld des reziproken Gitters ihre Namen durch das Indexfeld erhalten, da die Schichtlinien und die Basisreflexion schon vorher ihren Index bekommen haben.

Diese Indizes sind in Tabelle 1 enthalten und ebenso in der Fig. 5.

Die Identitätsperiode in der Richtung der monoklinen a- und der c-Achse kann nun nach der reduzierten quadratischen Form berechnet werden. Es ergibt sich aus

$$\sin \vartheta_{(200)} = \frac{\lambda \cdot 2}{2 \sin \beta' a}: \qquad a = 9{\cdot}5\ \text{Å};$$

und analog: $\qquad c = 12{\cdot}0\ \text{Å}.$

Das Volumen der Basiszelle beträgt demnach

$$19{\cdot}5 \cdot 9{\cdot}5 \cdot 12{\cdot}0 \cdot 0{\cdot}974 = 2170\ \text{Å}^3.$$

d) Dichtebestimmung und Zahl der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) im Elementarkörper.

Von den niedermolekularen flüssigen Polyäthylenoxyden hat H. Lohmann die Dichte ermittelt[1]). Für ein Polyäthylenoxyd vom Polymerisationsgrad 9 (= Molekulargewicht 396) ist die Dichte bei 18° C 1·126. Da bei den hochmolekularen Polyäthylenoxyden röntgenometrisch nur das Makromolekülgitter beobachtet wird, welches wegen der in ihm enthaltenen zwischenatomaren Periodizität unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, müsste im vorliegenden Falle eigentlich die Dichte eines Produktes vom Polymerisationsgrad ∞ durch Extrapolation ermittelt und eingesetzt werden. Praktisch ist bei hinreichend hohem Polymerisationsgrad der Unterschied gegen diesen Grenzwert sehr gering. Unangenehm ist für die Dichtebestimmung die hohe Löslichkeit und Quellbarkeit des Polyäthylenoxyds in fast allen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Wegen der Unreinheit des Produkts vom Molekulargewicht 100000 wurde die Dichte der sehr reinen schmelzbaren Fraktion vom Molekulargewicht 2400 mit Hilfe von Ligroin bestimmt, in welchem die Löslichkeit und Quellbarkeit am geringsten ist. In einem Pyknometer von etwa 11 cm³ Inhalt wurden etwa 1·3 g Substanz unter Anwendung von Vakuum mehrmals geschmolzen, um einen möglichst fehlerfreien massiven Klotz am Boden des Pyknometers zu erhalten, der bei der Überschichtung mit Ligroin der Flüssigkeit dann eine relativ geringe Oberfläche darbot (im Vergleich zur pulverigen Substanz). Auf diese Weise ergaben

[1]) Siehe Staudingers Buch, S. 328.

mehrere Bestimmungen gute Übereinstimmung. Als Dichte bei 20° bezogen auf Wasser von 20° wurde gefunden 1·16, ein Wert, der sich gut den LOHMANNschen Bestimmungen 1·126 anreiht.

Unter Verwendung dieser Dichte ergibt sich als Zahl der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) CH_2CH_2O, welche in der Basiszelle enthalten sind:

$$Z = \frac{V \cdot d}{1{\cdot}65 \cdot M} = 34{\cdot}7 = 35 \qquad (M = 44).$$

Wenn man berücksichtigt, dass die oben eingesetzte Dichte sicher noch etwas zu klein ist, so wird dadurch die Annahme gerechtfertigt, dass die Zahl der Fundamentalgruppen pro Basiszelle eher 36 als 32 sein wird. Wie später zu sehen ist, kann mit einem dazwischen liegenden Wert schlecht eine vernünftige Verteilung der Fundamentalgruppen auf die den Elementarkörper durchziehenden Hauptvalenzketten erzielt werden. Röntgenometrisch beträgt die Dichte 1·20, ein Wert, der 3% höher als der gefundene liegt.

e) Über die feinbaulichen Symmetrieelemente der Basiszelle und die Zahl der die Basiszelle als translatorische Einheit durchziehenden Hauptvalenzketten.

Der nächste Schritt besteht in der Ermittlung der feinbaulichen Symmetrieelemente des monoklinen Elementarkörpers. Es lässt sich experimentell nicht die Kristallklasse bestimmen. Aus dem reziproken Gitterquadranten des Interferenzenfeldes (Fig. 5) kann man die Translationsgruppe ablesen. Es liegt keine Zentrierung der (0 1 0)-Ebene (= Basis) vor und keine Raumzentrierung. Der Elementarkörper ist danach einfach primitiv und enthält 36 Fundamentalgruppen.

Wegen der Feststellung, dass die Basis in siebenter Ordnung auftritt, ergibt sich weiter, dass in der Richtung der monoklinen b-Achse keine digonale Schraubenachsenschar vorhanden ist. Somit bleiben als mögliche Raumgruppen übrig:

$$C_{2h}^1,\ C_2^1,\ C_s^1, \text{ ferner } C_{2h}^4,\ C_s^2.$$

Um nun weiter zu kommen, ist es notwendig, auf zwei Tatsachen zurückzugreifen: 1. Auf Grund der chemischen Untersuchungen ist das Raumgitter von riesigen Fadenmolekülen aufgebaut. 2. Nach der röntgenometrischen Untersuchung des gedehnten *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000) liegt die Fadenmolekülachse in der Richtung der monoklinen b-Achsen, wobei die beobachtete Periodizität in dieser Richtung eine zwischenatomare auf dem Molekülfaden ist. Die 36 Fundamentalgruppen der Elementarzelle müssen also auf Hauptvalenz-

kettenstücke verteilt werden, die die monokline Zelle in der Richtung der b-Achse durchstechen, und welche je eine Länge von 19·5 Å besitzen.

f) Der Nachweis der „Mäander"-Kette im Kristallit.

Es ist also zu entscheiden, wieviel Kettenzüge als translatorische Einheit im Elementarkörper vorhanden sind. Das beobachtete gute Kristallisationsvermögen der Polyäthylenoxyde und die weitere Beobachtung, dass bei der Dehnung des *Eu*-Polyäthylenoxyds (100000) keine Änderung der Kristallstruktur auftritt[1]), d. h. dass die Fadenmoleküle ein gutes Gleitvermögen entlang der Fadenmolekülachse besitzen, weisen schon darauf hin, dass die Hauptvalenzkette eine sehr stabile, relativ gestreckte Gestalt besitzen muss. Nun ist die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage bei den in Frage kommenden Raumgruppen nie grösser als 4. Steht die Hauptvalenzkette in allgemeiner Lage, so sind mehr als vier Hauptvalenzstäbe als translatorische Einheit äusserst unwahrscheinlich. Unter diesen vier Möglichkeiten soll auf Grund einer Abstandsbetrachtung entschieden werden. Zunächst kann man die Fälle ausscheiden, dass die 36 Fundamentalgruppen auf einem einzigen Hauptvalenzfaden von 19·5 Å liegen oder auf drei Hauptvalenzketten. Letzteres, weil dadurch auch eine kristallographisch schwer verständliche Zusammenlagerung der Kettenzüge, mit verschiedener Eigensymmetrie, bedingt ist. Nimmt man für die Ketten-C- und -O-Atome den runden Wert 1·5 Å als Durchmesser (das Grundmolekül enthält drei Kettenatome), so sind bei zwei Kettenzügen pro Basiszelle 18 · 3 oder 54 Kettenatome oder $54 \cdot 1{\cdot}5 = 81$ Å auf 19·5 Å zusammen zu knicken, was als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist. Es ergibt sich also, dass die 36 Fundamentalgruppen auf vier Kettenzüge pro Basiszelle zu verteilen sind. Neun Grundmoleküle kommen also auf einen Kettenzug, d. h. 27 Atome von insgesamt 40·5 Å Länge sind auf 19·5 Å zusammenzubiegen. Der Zuwachs der Kette pro Grundmolekül beträgt danach 2·17 Å.

Würde nun die Polyäthylenoxydhauptvalenzkette eine Zickzackstruktur wie die Paraffinkette besitzen, so müssten auf die Identitätsperiode von 19·5 Å (wegen des hierfür in Betracht kommenden Zuwachses pro Kettenatom von $1{\cdot}2_5$ Å) etwa $\frac{19{\cdot}5}{1{\cdot}25} = 15{\cdot}6$, also rund 16 Kettenatome kommen. Nach obigem sind aber auf die Faden-

[1]) Z. B. im Gegensatz zu Proteinfasern (Haare, Seide). Vgl. W. T. Astbury, Phil. Trans. (A) **230**, 75. 1931 u. a.

periode insgesamt 27 Kettenatome in einem Hauptvalenzkettenstück unterzubringen, oder 40·5 Å in 19·5 Å. Daraus folgt, dass auch im kristallisierten Zustand die Polyäthylenoxydhauptvalenzkette die Gestalt einer stark gewundenen „Mäanderkette" besitzt, wie aus den Viscositätsmessungen zuerst für den gelösten Zustand gefolgert worden war. Viscosimetrisch ergab sich nämlich, dass die Viscositätskonstante K_m für Polyäthylenoxydlösungen gerade $^2/_3$ des theoretischen Wertes betrug und etwa gleich der einer äquipolymeren Polyoxymethylenlösung oder einer Paraffinlösung mit derselben Anzahl Kettenatome als die Polyoxymethylenkette war. Daraus wurde geschlossen, dass in Lösung die Polyäthylenoxydkette pro Grundmolekül denselben Kettenzuwachs besitzt wie die Polyoxymethylenkette, dass also die 3 Kettenatome des Polyäthylenoxydgrundmoleküls die gleiche Kettenverlängerung bewirken, wie die 2 Kettenatome des Polyoxymethylengrundmoleküls, was die Mäanderformel zum Ausdruck bringt.

Dies stimmt also auch für den kristallisierten Zustand: Bei Polyoxymethylen ist der Zuwachs pro Grundmolekül = 1·93 Å und beim Polyäthylenoxyd ist er 2·17 Å[1]). Da das Polyäthylenoxyd im Kristall „Mäanderform" besitzt, muss sich dies auch in einem grossen Querschnitt der Hauptvalenzkette ausdrücken. Es ist von Interesse, diesen mit dem des Polyoxymethylens und der Paraffine zu vergleichen. In der Tabelle 3 ist dies getan, wobei gleichzeitig die Tabelle 140 aus dem STAUDINGERschen Buch (S. 293) angeschlossen wurde.

Die grosse seitliche Ausdehnung der Polyäthylenoxydkette im Kristall, die durch deren Mäanderform bedingt ist, macht erklärlich, dass der Hauptvalenzfaden eine relativ erhöhte Temperaturbewegung der Grundmoleküle im Hauptvalenzkettenverband zulässt, wodurch die Gitterkräfte bei relativ niedriger Temperatur überwunden werden.

---

[1]) Dieser Befund macht es verständlich, dass beim Übergang des Polyäthylenoxyds in den kristallisierten Zustand keine erhebliche Gestaltsänderung der Hauptvalenzkette erforderlich ist, d. h. dass die Einstellung der innermolekularen Periodizität auf dem Hauptvalenzfaden keinen hohen Energieaufwand verlangt. Sehr wahrscheinlich geht diese Periodizität beim Flüssigwerden oder Inlösunggehen verloren, da, je nachdem was für Lösungsmittelmoleküle den Hauptvalenzfaden einpacken, dieser etwas mehr oder weniger verschraubt sein kann. Das kann man auch aus den später gebrachten Beobachtungen von TROGUS und HESS an Cellulosederivaten schliessen.

Tabelle 3.

	Zahl der Kettenatome	Schmelzpunkt in °C	Löslichkeit in $CHCl_3$	Querschnitt der Hauptvalenzkette
Paraffine	30	66	löslich	18·5 Å^2
	60	101	schwer löslich	
	90	110	schwer lösich	
Polyoxymethylendimethyläther	31	100	löslich	17·2 Å^2
	61	150	schwer löslich	
	91	160	sehr schwer löslich	
Polyäthylenoxyde	31	flüssig	leicht löslich	27·7 Å^2
	61	35 bis 40	leicht löslich	
	91	40 bis 45	leicht löslich	

Ähnlich ist die hohe Löslichkeit nach STAUDINGER auf die Form der Polyäthylenoxydkette zum grossen Teil zurückzuführen. Hierzu kommt auch, wie später gezeigt wird, dass beim Polyäthylenoxyd die Hauptvalenzketten in anderer Weise als beim Polyoxymethylen und bei den Paraffinen im Kristallit zusammengelagert sind.

Angesichts dieser Verhältnisse können erst kürzlich von W. H. CAROTHERS geäusserte Bedenken gegen die „Mäanderform" der Polyäthylenoxydhauptvalenzkette als unhaltbar erachtet werden[1]).

In diesem Zusammenhang sei noch ermittelt, durch wieviel Elementarzellen sich beim *Eu*-Polyäthylenoxyd (100000) ein einziger Molekülfaden im Mittel hindurchzieht. Wie schon erwähnt, entspricht das viscosimetrisch gefundene Molekulargewicht einem Polymerisationsgrad von etwa 2270. Der Hauptvalenzfaden eines Polyäthylenoxydmakromoleküls geht danach durch etwa $2270 : 9 = 247$ Basiszellen hindurch. Er besitzt eine Länge von rund 4700 Å, welches auch die Minimallänge des Kristallits sein wird.

Mit Hilfe der Kenntnis, dass vier Hauptvalenzketten den Elementarkörper translatorisch zusammengehörend durchziehen, lässt sich die Zahl der möglichen Raumgruppen weiter verringern. Die feinbaulichen Symmetrieelemente verteilen sich nämlich auf solche, die zwischen den vier Hauptvalenzketten bestehen und solche, die der einzelnen Hauptvalenzkette selbst eigentümlich sind. Wenn man der eingangs gebrachten ebenen Konstitutionsmäanderformel Bedeutung

[1]) W. H. CAROTHERS, in einer Besprechung des STAUDINGERschen Buches: J. Am. chem. Soc. **54**, 4469. 1932.

für die räumliche Hauptvalenzkette im Kristall beilegt, so enthält sie in dieser Form folgende Symmetrieelemente in sich: Die Verknüpfung der Grundmoleküle kommt einer digonalen Schraubung gleich, senkrecht zur Fadenmolekülachse stehen Scharen von Spiegelebenen. Durch die röntgenometrische Beobachtung, dass die Basis (0 k 0) in siebenter Ordnung auftritt, wird eine digonale Schraubenachse entlang der b-Achse ausgeschlossen. Weil die Identität auf der Fadenmolekülachse erst beim zehnten Grundmolekül eintritt, können die Grundmoleküle nicht, wie es die Formel angibt, in einer Ebene liegen. Damit werden die auf dem Fadenmolekül selbst enthaltenen Spiegelebenenscharen sehr unwahrscheinlich, was daher ebenso für die beiden Raumgruppen C_{2h}^1 und C_s^1 gilt. Diese Überlegung beruht ferner noch auf der Hypothese, dass wegen der starken Hauptvalenzbindung der Grundmoleküle auf dem Hauptvalenzfaden selbst eine hohe Regelmässigkeit der Kettenstruktur auch im Kristall sich ausbilden kann, die von den Molekülgitterkräften nur wenig gestört werden wird. Von den übrigen Raumgruppen ist C_2^1 als Untergruppe in C_{2h}^4 enthalten und wegen der unbekannten Kristallklasse nicht ohne weiteres davon abzutrennen. Da keine ungeraden Ordnungen der Reflexionen (0 0 2) und (2 0 0) beobachtet wurden, liegt die Annahme nahe, dass in der Richtung der a- oder c-Achse eine Gleitspiegelung vorhanden ist. Da bei den Raumgruppen C_2^1 und C_s^2 die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage 2 ist, bei der Raumgruppe C_{2h}^4 aber 4, und weil vier Hauptvalenzketten als translatorische Einheit den Elementarkörper durchziehen, ist die Raumgruppe C_{2h}^4 in besonders hohem Masse geeignet, einfache und physikalisch verständliche Symmetrieverhältnisse zwischen den vier Hauptvalenzketten herzustellen.

Unter dieser Voraussetzung gelangt man zu folgendem Bild über die gegenseitige Anordnung der vier Hauptvalenzketten in der Elementarzelle. Die vier Hauptvalenzketten, translatorisch nicht identisch, befinden sich in allgemeiner Lage. Aus der ersten geht die zweite durch Drehung um 180° hervor. Die dritte und die vierte Hauptvalenzkette stehen zu den ersten beiden in Gleitspiegelstellung (die Gleitrichtung liegt in der a- oder der c-Achsenrichtung). Die Eigensymmetrie der Hauptvalenzkette ist C_1. Die Gleitspiegelstellung wird wahrscheinlich so sein, dass das erste Grundmolekül einer Neunerkette zum ersten der benachbarten in Gleitspiegelstellung steht, wodurch es dann für die ganze Kette auch der Fall ist. Die endgültige Klarstellung dieser Verhältnisse durch Einkristalluntersuchungen wäre

hier von prinzipieller Bedeutung. Ein weitgehender Vorstoss in die Probleme der Kristallisation organischer Makromoleküle muss aber gewagt werden und darf nicht bei den hierbei auftretenden Schwierigkeiten der abstrakten Strukturtheorie gegenüber stehenbleiben.

II. Zur allgemeinen Charakteristik des Gittertyps der organischen Makrofadenmoleküle.

Der Versuch, eine speziellere Vorstellung von dem Aussehen der Hauptvalenzkette im Kristall des Polyäthylenoxyds zu entwickeln, kann bei der Fülle der im Elementarkörper vorhandenen Atome, welche überdies alle in allgemeiner Lage sich befinden (es wären 108 Parameter zu bestimmen), nicht mit Hilfe einer Intensitätsdiskussion, wie sonst üblich, durchgeführt werden. Es ist aber trotzdem bis zu einem gewissen Grade eine Möglichkeit vorhanden, wozu erforderlich ist, die in den Makrofadenmolekülgittern auftretenden Gitterkräfte näher zu betrachten. Den Periodizitäten kommen bei Makrofadenmolekülgittern in den drei Hauptrichtungen gewaltig verschiedene Gitterkräfte zu: In der Richtung der Fadenmolekülachsen sind es zwischenatomare Kräfte und in den beiden Richtungen quer dazu die gewöhnlich um eine Zehnerpotenz kleineren zwischenmolekularen Kräfte[1]). Das Wesen des kristallisierten Zustands besteht in einer über einen grossen Bereich vorhandenen streng parallelen Ausrichtung der Makrofadenmoleküle. Die Strukturtheorie muss daher die zur Fadenmolekülachse seitliche Translation der Fadenmoleküle und die in der Richtung der Fadenmolekülachse vorhandene Translation der innermolekularen Periode erfassen. Ihre Anwendung auf die Verknüpfung der Fundamentalgruppen oder Grundmoleküle innerhalb der zwischenatomaren Periode ist aber prinzipiell nicht zulässig. Dies würde nämlich bedeuten, dass die atomaren Verkettungsmöglichkeiten nur nach den Prinzipien der Strukturtheorie erfolgen könnten. Der relativ freien Entfaltung der Hauptvalenzkräfte bei den Makrofadenmolekülgittern können nur die (kleineren) zwischenmolekularen Kräfte entgegenarbeiten, die sich als Sekundärkräfte den primären überlagern. Es ist somit zu erwarten, dass der Rhythmus der Verknüpfung der Grundmoleküle auf der Makromolekülachse noch unbekannte Variationsmöglichkeiten zulässt, die es aufzufinden gilt. Eine relativ freie

---

[1]) Aus diesem Grunde hat STAUDINGER unterschieden zwischen Molekülgitterkräften und Hauptvalenzgitterkräften. Vgl. H. STAUDINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3027. 1926. H. STAUDINGER und R. SIGNER, Z. Krist. **70**, 193. 1929.

Betätigung der Hauptvalenzkräfte ist gleichbedeutend mit dem Auftreten typischer Valenzwinkel. Da beim Polyäthylenoxyd in der Kette nur einfache Bindungen vorhanden sind, muss man nach den Erfahrungen der organischen Chemie eine gewisse freie Drehbarkeit, die nur geringen Energieaufwand erfordert, um die Verbindungsrichtung zweier Kettenatome zulassen. Hier und analog bei den übrigen Bindungsarten können sich nun die zwischenmolekularen Kräfte in der verschiedensten Weise geltend machen, ohne dass die Hauptvalenzverkettungen wesentlich geändert werden. Nach dem Gesagten ist es verständlich, dass auch im kristallisierten Zustand gerade bei dem Typ der Makrofadenmolekülgitter eine hohe Regelmässigkeit der Anordnung der Grundmoleküle auf der Fadenmolekülperiode vorhanden sein kann, selbst wenn nach der Strukturtheorie der Fadenmolekülperiode der Kette die Eigensymmetrie C_1 zukommen sollte. Letzteres besagt dann, dass die Verknüpfung der Grundmoleküle auf dem Hauptvalenzfaden eben nicht nach den Prinzipien der Strukturtheorie vor sich gegangen ist.

Hiermit stehen in Einklang eine Anzahl eigentümlicher röntgenometrischer Beobachtungen.

Betrachtet man die an Cellulose und Cellulosederivaten beobachtete Faserperiodizität[1]), so zeigt sich, dass sie sich bei vielen über nur zwei Glucosereste erstreckt, z. B. bei nativer Cellulose, Hydratcellulose, Methylcellulose, Nitrocellulose. Die Faserperiode beträgt hier rund 10 Å, weshalb einem Glucoserest etwa 5 Å Kettenzuwachs entsprechen. Insbesondere Hess und Trogus haben nachgewiesen, dass bei einer grossen Zahl anderer Cellulosederivate und Modifikationen andere Faserperiodizitäten auftreten. Nach obiger Auffassung der Kristallisation von Makrofadenmolekülen muss sich die Fadenperiodizität ungefähr sprungweise um ganze Glucosereste ändern, wobei alle möglichen Werte auftreten könnten, also 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Glucosereste wären als in der innermolekularen Hauptvalenzfadenperiode enthalten denkbar. Das ist auch der Fall, wie folgende von Trogus und Hess stammende Werte zeigen: *Na*-Cellulose II → 15·1 Å = 3 Glucosereste; Kupferalkalicellulose II → 15·7 Å = 3 Glucosereste; Natron-

[1]) Siehe ausser der diesbezüglichen Zusammenstellung von H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, S. 170 (Verlag J. Springer, Berlin 1932) insbesondere noch die Arbeiten: K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 381. 1931. C. Trogus, T. Tomonari und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 351. 1932.

cellulose I → 20·4 Å = 4 Glucosereste; Acetontrinitrocellulose I → 25·5 Å = 5 Glucosereste; Camphertrinitrocellulose → 41·2 Å = 8 Glucosereste. Die beiden letzteren Cellulosen, die Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel darstellen, sind besonders auch deshalb interessant, weil sie die oben erwähnte Anschauung stützen, dass die Makromoleküle, wenn sie in Lösung gehen usw., die Anordnung der Grundmoleküle auf der langen Fadenachse relativ leicht ändern können.

Auch bei den hochmolekularen amorphen Fadenmolekülen ist nach STAUDINGER[1]) anzunehmen, dass im festen (glasartigen) Zustand die Fadenmolekülachsen in einem gewissen Bereich parallel liegen. Es ist aber hier keine zwischenatomare Periodizität auf der Fadenmolekülachse vorhanden und ebenso keine zwischenmolekulare quer zu derselben. Solche Stoffe sind z. B. das Polystyrol, der Kautschuk, die Polyacrylsäure, das Polyvinylacetat usw.

Für das Phänomen der Kristallisation des Kautschuks beim Dehnen (bei gewöhnlicher Temperatur) ergibt sich an Hand der gebrachten Vorstellung folgende Erklärung. Nach den Viscositätsmessungen von STAUDINGER und H. F. BONDY[2]) besitzt ein wenig abgebauter Kautschuk ein Molekulargewicht von etwa 140000 oder einen Polymerisationsgrad von etwa 2000, was im Kristallit einer Länge von etwa 8000 Å entspricht. Die hohe reversible Elastizität des Kautschuks beruht auf dieser enormen Fadenmoleküllänge und den geringen zwischenmolekularen Gitterkräften. Bei der Dehnung werden so hochmolekulare Fadenmoleküle gezwungen, in besonders hohem Masse sich parallel zur Dehnungsrichtung einzustellen, wobei 1. eine rein mechanische Blockierung des Gleitweges wegen der Länge der Moleküle (und der gegenseitigen Durchkreuzung der Fadenmolekülachsenrichtungen) und 2. die Länge des Gleitweges der Moleküle aneinander selbst es bewirken, dass die mechanische Kraft auf die Hauptvalenzkette selbst maximalen Zug ausübt. Diesem Zug gibt die Hauptvalenzkette durch eine geringe Gestaltsänderung nach, wobei die zwischenatomare Periodizität entsteht, die die Kristallisation einleitet. Da gleichzeitig durch die erhöhte Spannung der Hauptvalenzkette eine Verminderung der thermischen Eigenbewegung des Grundmoleküls in der Hauptvalenzkette verursacht wird, bedeutet dies eine künstliche Temperatur-

[1]) Siehe STAUDINGERS Buch, S. 113. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2921. 1929.
[2]) Siehe STAUDINGERS Buch, S. 393.

erniedrigung, die die Ausbildung grösserer Gitterbereiche wesentlich erleichtert[1]).

Auch die bereits erwähnte Tatsache, dass bei gequollenen Proteinfasern (Seide, Haare) nach ASTBURY bei der elastischen Deformation eine Änderung des Kristallsystems stattfindet, fügt sich gut in die hier gebrachte Auffassung von der Kristallisation höchstmolekularer Makrofadenmoleküle ein.

III. Wie sieht die Polyäthylenoxydhauptvalenzkette im Kristallit aus? Ableitung eines Modells.

Die vorstehenden Ergebnisse über das Polyäthylenoxyd laden dazu ein, dieselben in einem räumlichen Modell der Hauptvalenzkette zu veranschaulichen, das durch weitere Untersuchungen zu prüfen ist.

Die ebene Mäanderkonstitutionsformel bringt bereits das auch für den kristallisierten Zustand in erster Näherung geltende Prinzip zum Ausdruck, dass am Kohlenstoff und am Sauerstoffkettenatom die typischen Valenzwinkel auftreten. Dies ist für das *C*-Atom der bekannte Tetraederwinkel 109° 28′. Für den Sauerstoffwinkel wird man von den vielen Bestimmungen z. B. den von SMYTH und WALLS[2]) aus Dipolmessungen ermittelten Wert 121° in Betracht ziehen. Unter dieser Voraussetzung erhält man z. B. für den Zuwachs eines Grundmoleküls in einer fiktiven ebenen Mäanderkette den Wert 2·21 Å gegen 2·17 Å beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die räumliche Hauptvalenzkette im Kristall eine ziemlich gestreckte Form besitzen wird, wenn sie auch nicht eben sein kann. Die ebene Mäanderhauptvalenzkette ist energetisch nicht stabil und würde, wenn sie intermediär existieren würde, sofort in die wahre Hauptvalenzkette umklappen. Von der Polyoxymethylenhauptvalenzkette weiss man, dass sie das Prinzip einer Schraubenachse enthält, während die Paraffinkette eben ist[3]). Es ist ausserordentlich naheliegend, weil sowohl beim Polyoxymethylen wie beim Polyäthylenoxyd die gleiche Anzahl Ketten-*O*-Atome pro zwischenatomarer Periode vorhanden ist, anzunehmen, dass dadurch eine weitgehende Übereinstimmung im Bau-

[1]) Vgl. hierzu: H. STAUDINGER und H. MACHEMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2921. 1929. K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, **1939**. 1928. L. HOCK, Handbuch der Kautschukwissenschaft, S. 436ff. 1930. K. H. MEYER, G. v. SUSICH und E. VALKÓ, Koll. Z. **59**, 208. 1932. H. STAUDINGER, Koll. Z. **60**, 296. 1932. [2]) C. P. SMYTH und W. S. WALLS, J. Am. chem. Soc. **54**, 3330. 1932. [3]) Vgl. bezüglich der Paraffinkette die Arbeiten aus der BRAGGschen Schule, insbesondere A. MÜLLER, Pr. Roy. Soc. **120**, 437. 1928.

prinzip der Kristallhauptvalenzkette bedingt wird[1]). Das bedeutet vor allem, dass wie beim Polyoxymethylen durch die *O*-Atome eine Schraubung von Grundmolekülen entlang der Fadenmolekülachse sehr wahrscheinlich auftritt, wobei im Hinblick an früher Gesagtes daran zu denken ist, dass die Schraubung nicht nach den Prinzipien der Strukturtheorie zu erfolgen braucht. Wenn man noch einmal einen Blick auf die ebene Mäanderformel in der Fig. 1 wirft und in dieselbe die oben genannten Valenzwinkel an den *C*- und *O*-Atomen einführt, so verläuft die *C—C*-Bindung eines Grundmoleküls nicht senkrecht zur Fadenmolekülachse, sondern etwas schief. In dem von zwei Grundmolekülen gebildeten Fünfeck (das eine *O*-Atom des zweiten Grundmoleküls gehört davon bereits dem benachbarten Atomfünfeck an) besitzen die zwei am *O*-Atom sitzenden *C*-Atome grössere Entfernung voneinander, als die beiden an diesen *C*-Atomen sitzenden *C*-Atome voneinander. Die Neigung der *C—C*-Bindung hat unter Annahme der genannten Valenzwinkel in dem fiktiven ebenen Hauptvalenzfaden einen Betrag von 10°. Man muss nun die einfachste Operation aufsuchen, unter welcher das nicht stabile ebene Fadenmakromolekül sich in ein räumliches verwandelt, in welchem 1. die Valenzwinkel weitgehend erhalten bleiben, 2. das Mäanderprinzip so wenig als möglich geändert wird, 3. die Forderungen des röntgenometrischen Befunds erfüllt werden und 4. eine dem Sauerstoff als Kettenatom zukommende regelmässige Verschraubung der Grundmoleküle auftritt. Folgende einfache Operation genügt diesen vier Bedingungen. Das oben genannte Atomfünfeck bleibe zuerst als Ebene erhalten. Durch abwechselnde Knickung der Fünfecke entlang der Fadenmolekülachse (Bildung einer Zickzackkette mit den Fünfeck**ebenen**, von denen jede von der Fadenmolekülachse durchstochen wird), wird die teilweis (unter geringem Energieaufwand) mögliche freie Drehung um die *C—C*-Bindung beansprucht. Führt man diese Operation beispielsweise mit einem Papiermodell der ebenen Kette aus, so erkennt man, dass hierdurch bereits eine gegenseitige Verdrehung der Grundmoleküle entlang der Fadenmolekülachse verursacht wird. Die Neigung eines der

---

[1]) Diese Verwandtschaft erstreckt sich auch auf die relativen Intensitätsunterschiede der Schichtlinien bei den Faserdiagrammen beider Stoffe: bei Polyäthylenoxyd treten (ausser der zweiten) drei Schichtlinien durch relativ viele Punkte und hohe Intensität hervor, genau wie beim Polyoxymethylen. Beim Polyäthylenoxyd sind diese intensiven Schichtlinien die nullte, vierte und siebente. Beim Polyoxymethylen sind es die nullte, fünfte und achte Schichtlinie.

Atomfünfecke gegen die Fadenachse sei so gross, dass dadurch die zwischenatomare Periode von 19·5 Å für neun Grundmoleküle herauskommt. Da nach dem Röntgenbefund das zehnte Grundmolekül identische Lage zum ersten besitzen muss, möge, was an Schraubung durch Drehbarkeit um die $C-C$-Bindung nicht geschafft wird, nun durch Beanspruchung der $C-O$-Bindung unter Konstanthaltung der Länge erzeugt werden. In der ebenen Form der Hauptvalenzkette liegt das zehnte Grundmolekül um 180° verdreht gegen das erste. Es muss daher durch die eben beschriebene Operation insgesamt um 180° aus seiner ebenen Lage herumgeklappt werden, wobei dieser Drehbetrag gleichmässig über die neun Grundmoleküle zu erstrecken ist und durch eine geringe Drehung um die Verbindungsrichtung je zweier Kettenatome mit geringstem Energieaufwand herzustellen ist.

Hiermit ist ein Modell der Hauptvalenzkette im Kristall des hochmolekularen Polyäthylenoxyds aufgestellt worden. Wie im vorherstehenden abgeleitet wurde, hat man sich vier solcher Hauptvalenzketten als translatorisch zusammengehörig vorzustellen. Diese Zusammenlagerung wird durch die zwischenmolekularen Kräfte unmittelbar charakterisiert. Beim Polyäthylenoxydgitter kann man die vier translatorisch zusammengehörigen Hauptvalenzketten als eine im Kristall assoziierte Gruppe ansehen. Hierin besteht ein grosser Gegensatz zum Gitter der Polyoxymethylene, wo eine Hauptvalenzkette als translatorische Einheit auftritt. Wie die Beobachtungen zeigen, besitzen die beiden Kristallgitterarten sehr verschiedene Molekülgitterkräfte (niedrigerer Schmelzpunkt, grössere Löslichkeit der Polyäthylenoxyde bei gleichem Polymerisationsgrad). Auch dieser charakteristische Unterschied energetischer Art ist vom Standpunkt der so verschiedenen Zusammenlagerung der Hauptvalenzketten im Kristall gut zu verstehen.

Zusammenfassung.

1. Die hochmolekularen Polyäthylenoxyde vom mittleren Molekulargewicht 2400, 8000, 16000, 33000 und 100000 wurden röntgenographisch verglichen. Sie besitzen identische Makromolekülgitter.

2. Aus dem kautschukähnlichen *Eu*-Polyäthylenoxyd (100000) wurden durch Dehnung Fasern mit hoher Kristallitorientierung hergestellt und näher untersucht. Aus dem Interferenzenfeld des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ wurde graphisch das reziproke Indexgitter konstruiert. Danach sind die Dimensionen des Makromolekülgitters wie

folgt: $b = 19{\cdot}5$ Å, $a = 9{\cdot}5$ Å, $c = 12{\cdot}0$ Å, $\beta = 101°$. Der Elementarkörper ist einfach primitiv. Die wahrscheinlichste Raumgruppe ist C_{2h}^4. 36 Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) sind in der Basiszelle, die sich auf vier translatorisch nicht identische Hauptvalenzketten verteilen, die die Zelle in der Richtung der monoklinen b-Achse durchziehen. Die Eigensymmetrie eines Hauptvalenzfadens ist C_1.

3. Die aus Viscositätsmessungen zuerst abgeleitete Mäanderform der Polyäthylenoxydhauptvalenzkette ist auch im kristallisierten Zustand vorhanden.

4. Auf Grund allgemeinerer Vorstellungen über charakteristische Eigenschaften des Gittertyps der Makrofadenmoleküle wurde ein Modell für die Hauptvalenzkette des Polyäthylenoxyds abgeleitet, das wichtigen Forderungen verschiedenster Art genügt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Staudinger herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Förderung derselben zu danken. Ebensolchen Dank schulde ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde. Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne bin ich besonders verbunden für freundliche Diskussionen kristallographischer Art. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die Arbeit durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums ermöglicht hat, bin ich zu grösstem Dank verpflichtet.

Ein Modell der Hauptvalenzkette im Makromolekülgitter der Polyoxymethylene[1]).

Von

Erwin Sauter.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 1. 33.)

Im Anschluss an die beim Polyäthylenoxydmakromolekülgitter entwickelten Vorstellungen über die Anordnung der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) auf der Hauptvalenzkette wird eine neue Konstitutionsformel des Polyoxymethylens analog in eine räumliche Hauptvalenzkette umgewandelt. Daraus ergibt sich ein Modell des Basiszelle des Makromolekülgitters, das qualitativ bereits eigentümliche Intensitätsverhältnisse der Röntgendiagramme verständlich macht. Das Modell trägt in besonders einfacher Weise der Umwandlung des Trioxymethylens in Polyoxymethylen Rechnung, lässt verstehen, warum diese beim Tetraoxymethylen nicht eintritt und weshalb der Dioxymethylenring selbst nicht beständig ist.

Einleitung.

Nachdem durch die röntgenometrische Untersuchung von mikroskopischen β-Polyoxymethylen-Einkristallen das Makromolekülgitter der Polyoxymethylene sichergestellt worden ist[2]), war es möglich, vollständigere Angaben über die feinbaulichen Symmetrieelemente der Basiszelle im Sinne der Strukturtheorie zu machen, nämlich die Raumgruppenangabe. Die Strukturanalyse kann aber erst Anspruch auf Vollständigkeit erheben, wenn es gelungen ist, die Atomlagen für die *C*- und *O*-Atome der die Elementarzelle durchziehenden Hauptvalenzketten anzugeben und die Intensitäten der Röntgeninterferenzen damit quantitativ zu erklären.

Bisher sind Versuche, um zu einer bestimmten Vorstellung über die Anordnung der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) auf der Hauptvalenzkette des Kristalls zu kommen, noch nicht gemacht worden. Der Grund ist, dass die Basiszelle des Makromolekülgitters eine Struktur mit vielen (18) Parametern darstellt. Auch bezüglich der Konstitutionsformel war noch ungewiss, ob die Zickzackform der Kette oder eine dem Polyäthylenoxyd ähnliche „Wannen"-Form[3]) den Verhältnissen besser gerecht wird.

---

[1]) 79. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. Vorige Mitteilung voranstehend. [2]) Vgl. E. SAUTER, Z. physikal. Ch. (B) 18, 417. 1932 (71. Mitteilung). [3]) Von W. KERN gesprächsweise mitgeteilt und bisher noch nicht veröffentlicht.

An Hand der für das Polyäthylenoxydmakromolekülgitter entwickelten Vorstellung über die Verknüpfung von Grundmolekülen auf Hauptvalenzketten soll hier die Ableitung eines Modells der Polyoxymethylenhauptvalenzkette gebracht werden, weil es sich durch die Befriedigung wesentlicher Forderungen besonders auszeichnet.

I. Ableitung des Atommodells der Polyoxymethylenhauptvalenzkette.

Wegen der Kompliziertheit der Makromolekülbasiszelle des Polyoxymethylens erscheint zur Strukturermittlung der Weg über ein geeignetes Atommodell am aussichtsreichsten. Dieses muss mit Hilfe der röntgenometrischen, strukturchemischen, allgemein-chemischen und physikalischen Beobachtungstatsachen aufgestellt und vorgeprüft werden. Dann erst kann man das Problem der Intensitätsdiskussion der Röntgeninterferenzen zur Festlegung der Atomkoordinaten (und Parameter) in Angriff nehmen.

Wenn man die seitherigen Ergebnisse[1]) über die hochmolekularen Polyäthylenoxyde und Polyoxymethylene näher ansieht, so erkennt man, dass zwischen diesen zwei Makrofadenmolekülarten eine gewisse strukturelle Verwandtschaft vorhanden ist. So ergab sich, dass in niederviscosen Lösungen beider Stoffe bei gleichem Polymerisationsgrad gleiche Kettenlänge vorhanden ist, dass also der Zuwachs der Kette im gelösten Zustand pro Grundmolekül gleich gross ist, obwohl im einen Falle das Grundmolekül drei Kettenatome enthält und im anderen zwei. Ebenso ist es im kristallisierten Zustand: Hier sind die Identitätsperioden auf der Fadenmolekülachse ungefähr gleich (17·35 Å bei Polyoxymethylen und 19·5 Å bei Polyäthylenoxyd); jeweils neun Grundmoleküle liegen bei beiden Stoffen auf dieser Fadenperiode, so dass der Zuwachs der Kette pro Grundmolekül auch annähernd gleich gross herauskommt, nämlich 1·93 Å bei Polyoxymethylen und 2·17 Å bei Polyäthylenoxyd. Dieser Befund spricht dafür, dass in der Struktur der Hauptvalenzketten beider Fadenmolekülarten (also auch in der Konstitutionsformel) gemeinsame Bauprinzipien für die Anordnung

---

[1]) Siehe im Buch von H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Julius Springer, Berlin 1932; ferner voranstehende Arbeit über das Polyäthylenoxydmakromolekülgitter und die Arbeiten: H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. **126**, 425. 1927. J. Hengstenberg, Ann. Physik **84**, 245. 1927. E. Sauter, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 417. 1932.

der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) vorkommen. Auf der anderen Seite weisen die beiden Fadenmolekülgitter charakteristische Unterschiede auf, wie in der vorhergehenden Arbeit näher behandelt worden ist, die darin bestehen, dass beim Polyäthylenoxyd sehr viel geringere Molekülgitterkräfte vorhanden sind. Diese Tatsache lässt sich befriedigend mit der durch die Mäanderform der Polyäthylenoxydhauptvalenzkette bedingten starken seitlichen Ausdehnung des Molekülfadens erklären, womit auch das Zusammentreten von vier Polyäthylenoxydstäben zu einer translatorisch einheitlichen Gruppe (gegenüber einem einzigen Stabe beim Polyoxymethylen) verständlich gemacht wird.

Bisher war die Konstitutionsformel der Polyoxymethylene in Analogie zu der Zickzackkette der Paraffine geschrieben worden[1]. Bei den Paraffinen besitzt die Polymethylenhauptvalenzkette normalerweise tatsächlich die Gestalt einer ebenen Kohlenstoffzickzackkette, wie A. MÜLLER und auch J. HENGSTENBERG festgestellt haben[2]. Hier treten an den Ketten-C-Atomen die charakteristischen Tetraederwinkel (109° 30′) ziemlich genau auf. Die Polyoxymethylenkette ist, wie schon HENGSTENBERG nachgewiesen hat, im Kristallit bestimmt nicht eben. Nach der Strukturtheorie enthält sie das Prinzip einer dreizähligen Schraubenachse. Wie beim Polyäthylenoxyd muss als Konstitutionsformel diejenige ebene schematische Form angesehen werden, die der räumlichen Kette am nahesten steht, also ähnlich wie dort auch in eine räumliche Hauptvalenzkette möglichst einfach „umzubauen“ ist. Ebenso wie beim Polyäthylenoxyd sind beim Polyoxymethylen zwei Konstitutionsformeln zu diskutieren, die in Fig. 1 wiedergegeben sind.

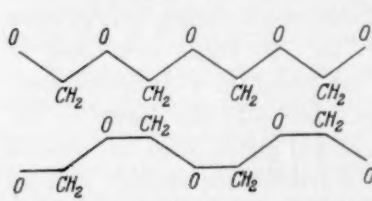


Fig. 1. Alte Polyoxymethylenzickzackform und neue „Wannen“-Form.

Die eine Formel gibt die alte Zickzackkette wieder, während die andere Formel eine wannenartige Anordnung der Kettenatome darstellt und daher mit dem Namen „Wannenform“ bezeichnet sei. Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Polyäthylenoxyd kann beim Polyoxymethylen aus der Viscosität, den Schmelzpunkten und der

[1] So ist die Polyoxymethylenkette z. B. in STAUDINGERS Buch gezeichnet, siehe z. B. S. 108. [2] Vgl. A. MÜLLER, Pr. Roy. Soc. **120**, 437. 1928. J. HENGSTENBERG, Z. Krist. **67**, 583. 1927.

Löslichkeit nicht zwischen den zwei Konstitutionsformeln entschieden werden. Wie man aus Fig. 1 ersieht, kann man mit beiden Formeln den Zuwachs der Hauptvalenzkette pro Grundmolekül von 1·93 Å darstellen, d. h. im Sinne STAUDINGERS: Die zwei Formen verursachen gleiche Viscositäten und liefern gleiche K_m-Konstanten. Ebenso liefern beide Konstitutionsformeln keine wesentlichen Unterschiede für die thermische Schwingung des Grundmoleküls im Makrofadenmolekülverband, keine Differenzen für den Querschnitt der Hauptvalenzkette und die seitlichen Abstände der Fadenmoleküle voneinander. Es ist daher verständlich, dass dadurch auch nichts über einen Unterschied bezüglich der Löslichkeit aus den zwei Kettenformen gesagt werden kann, weil man ja nicht ermitteln kann, wie gross die Molekülgitterkräfte in dem einen oder dem anderen Falle sein werden.

Wie in der vorhergehenden Arbeit näher begründet wurde, ist auch beim Makromolekülgitter der Polyoxymethylene zu erwarten, dass an den Ketten-*C*- und -*O*-Atomen die charakteristischen Valenzwinkel nur wenig gestört sich ausbilden können. Genau wie beim Polyäthylenoxyd wird man als Valenzwinkel annähernd den Tetraederwinkel 109° 30′ und den Sauerstoffwinkel 121° annehmen, die mit grosser Regelmässigkeit in der Hauptvalenzkette wiederkehren. HENGSTENBERG hat schon darauf hingewiesen, dass die Kettenatome hierbei sich sehr eng der Fadenmolekülachse anschmiegen müssen. Auch der Abstand eines Ketten-*C*-Atoms von seinem Nachbarketten-*O*-Atom muss konstant sein und erfahrungsgemäss rund 1·48 Å betragen.

Die bisherigen Röntgenuntersuchungen ergaben kurz folgendes. Das Translationsgitter ist das einfach hexagonale. Die Konstanten betragen $c = 17{\cdot}30$ Å, $a = 4{\cdot}46$ Å. Die Raumgruppe ist C_3^2 oder C_3^3. Es sei wieder das orthohexagonale Gitter betrachtet (d. h. als rhombisches Gitter mit zentrierter Basis und den Seiten a und $b = a\sqrt{3}$). Der doppelt primitive Elementarkörper enthält zwei Hauptvalenzstabstücke, von denen jedes neun Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) enthält. Als feinbauliches Symmetrieelement eines Hauptvalenzstabes ist nur das einer Schraubenachse vorhanden, welche im Sinne der Strukturtheorie als trigonal bezeichnet wurde. Danach treten drei Grundmoleküle zu einer Einheit mit der Eigensymmetrie C_1 zusammen, die in allgemeiner Lage liegt und sich in einem dreizähligen Schraubengang um die trigonale Achse herumwindet. Die Fadenmolekülachsen sind mit den trigonalen Achsen des Kristalls identisch und liegen daher nicht wie beim Polyäthylenoxyd in allgemeiner Lage.

Die Schwierigkeit besteht nun darin anzugeben, wie sich drei Grundmoleküle zu einem unsymmetrischen Komplex gruppieren und ob in der Tat eine wirklich dreizählige Schraubenachse vorliegt, wie aus dem Auftreten der Basis in neunter und achtzehnter Ordnung geschlossen wurde. Hier sollen die beim Polyäthylenoxyd gemachten allgemeineren Überlegungen eingesetzt werden. Es wäre nach den dortigen Betrachtungen sehr wohl möglich, dass eine regelmässige Lagerung der Grundmoleküle entlang einer Fadenmolekülachse auftritt mit regelmässigem Zuwachs der Hauptvalenzkette pro Grundmolekül. Massgebend für diese Anordnung wären dann in der Hauptsache die verkettenden Hauptvalenzkräfte, die von den zwischenmolekularen Kräften nur soweit beeinflusst werden, dass unter Aufwendung von möglichst wenig Energie die zwischenatomare Periodizität auf der Fadenmolekülachse sich einstellt, wodurch das Makromolekülgitter entsteht, wenn die beiden zwischenmolekularen Periodizitäten dazukommen.

Wenn diese Vorstellung berechtigt ist, dann muss man aber vorsichtig sein betreffs der Aussage über die Zähligkeit der Schraubenachse. Es können dann auf der Fadenmolekülachse auch andere Zähligkeiten als die der abstrakten Strukturtheorie bei der Hauptvalenzverkettung der Fundamentalgruppen zum Vorschein kommen, da ja für die Kristallisation des Makrofadenmoleküls nur die Einstellung einer zwischenatomaren Periode auf dem Hauptvalenzfaden Bedingung ist. (Die Zähligkeiten der Strukturtheorie würden hier die atomaren Verkettungsmöglichkeiten auf wenige Arten beschränken, was nicht der Fall sein kann.) Dies bedeutet, dass das Auftreten der Basisinterferenzen in neunter und achtzehnter Ordnung auch durch eine Schraubenachse verursacht werden könnte, die den dreizähligen Rhythmus als Untergruppe enthält, also beispielsweise etwa neunzählig oder achtzehnzählig sein könnte. Die Entscheidung über diese Möglichkeiten wäre dann durch die Berechnung der Strukturfaktoren bei Berücksichtigung der verschiedenen Atomlagen zu führen, womit die Verhältnisse bedeutend komplizierter werden. Aus diesem Grunde muss man den Weg über ein Modell einschlagen und zuerst sämtliche Erfahrungen in ihm in einfachster Weise konzentrieren.

Mit der Annahme der „Wannen"-Konstitutionsformel erhält man die zu fordernde strukturelle Ähnlichkeit zum Polyäthylenoxyd. Diese Formel ermöglicht in besonders ungezwungener Weise, wie beim Polyäthylenoxyd zuerst erkannt wurde, das Auftreten der zwei charakteristischen Valenzwinkel an den Kettenatomen, die regelmässige Anord-

nung der Grundmoleküle entlang der geraden Fadenmolekülachse und die Einstellung der zwischenatomaren Periode ohne wesentliche Änderung der Valenzwinkel. Es ist daher naheliegend, in direkter Analogie zum Polyäthylenoxyd die Hauptvalenzkette des Polyoxymethylenkristalls aus einer ebenen Wannenkette entstehen zu lassen.

Bildet man mit Hilfe der Wannenformel, den Atomradien für C (1·54 Å) und für O (1·43 Å) und den Valenzwinkeln 109° 30· und 121° eine zunächst ebene Hauptvalenzkette, so beträgt die Neigung der die Fadenmolekülachse durchkreuzenden CH_2O-Fundamentalgruppe gegen dieselbe etwa 65° (unter der Annahme, dass dieselbe immer gleich sein möge, was zur Ausbildung einer besonders regelmässigen Anordnung führt). Für den Zuwachs dieser hypothetischen ebenen Hauptvalenzkette pro Grundmolekül ergibt sich dann 2·1 Å gegen 1·93 Å als beobachtetem Wert. Dies weist darauf hin, dass durch die folgende Verschraubung nur eine relativ geringe Verkürzung der Hauptvalenzkette verursacht werden darf.

Der Übergang der ebenen Hauptvalenzkette in die räumliche möge genau wie beim Polyäthylenoxyd geschehen. Wie dort liegen die Grundmoleküle mit gerader Nummer gegen das erste, dritte, fünfte usw. in der Ebene um 180° herumgeklappt. Das hier wichtige zehnte Grundmolekül muss in der räumlichen Kette translatorisch gleichwertige Lage zum ersten jeweils besitzen. Da es in der ebenen Form um 180° gegen dasselbe verdreht ist, muss der ebene Kettenzug insgesamt um 180° gleichmässig verdreht werden, wodurch das zehnte Grundmolekül gleichwertige Lage zum ersten erhält. Die Erzeugung der beobachteten Faserperiode entstehe nun wieder wie beim Polyäthylenoxyd. Wie man aus der ebenen Wannenform ersieht, bilden zwei aufeinander folgende Grundmoleküle der Kette ein „Atomviereck“ (analog dem Fünfeck beim Polyäthylenoxyd). Der erste Akt zur Herstellung der Fadenperiode sei die abwechselnde gleichmässige Schrägstellung dieser Vierecke gegen die Fadenmolekülachse (Zickzackkette der Atomvierecke). Dies ist mit geringem Energieaufwand erreichbar, da hierzu nur die teilweise freie Drehbarkeit der die Achsenrichtung kreuzenden $C—O$-Bindung beansprucht wird. Führt man diese Operation wieder mit einem Papierstreifen durch, so sieht man, dass dadurch die Grundmoleküle gegeneinander verschraubt werden und die einzelnen Atome in allgemeine Lage rücken. Die Länge der neun Fadenfundamentalgruppen soll so auf 17·3 Å kommen. Was nun diese Knickung der Atomvierecke an Schraubung nicht schafft, um

das zehnte Grundmolekül in translatorisch gleichwertige Lage gegen das erste zu bringen, sei jetzt durch gleichmässige Benutzung der freien Drehbarkeit um die übrigen noch nicht beanspruchten $C-O$-Bindungen unter Konstanthaltung der Länge 17·3 Å gewaltsam bewirkt, wozu wieder nur relativ wenig Arbeit erforderlich ist. Dieses ergibt dann den der seitlichen hexagonalen Translation zu unterwerfenden

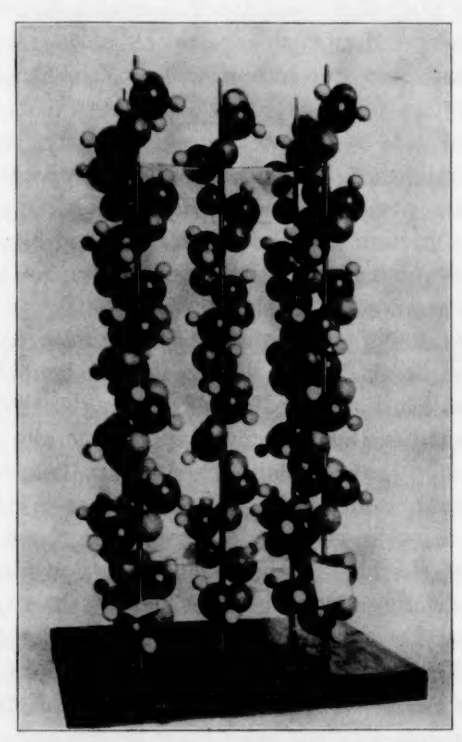


Fig. 2. Modell der orthohexagonalen Polyoxymethylenmakromolekülbasiszelle. $c=17{\cdot}3$ Å, $a=4{\cdot}46$ Å, $b=7{\cdot}70$ Å. (Kohlenstoff = schwarze Kugeln, Wasserstoff = weisse Kugeln, Sauerstoff = helle Kugeln.)

Hauptvalenzstab, womit ein Modell der Basiszelle des Makromolekülgitters erhalten worden ist. Mit der Zickzackform der ebenen Hauptvalenzkette lässt sich in derart einfacher Operation unter Einhaltung der genannten Bedingungen ein so regelmässiges Gebilde nicht herstellen. Überdies erscheint es sehr bedenklich, dass, wie man der Fig. 1 entnehmen kann, die O-Atome alle auf einer Seite der Kette liegen sollen und die C-Atome auf der anderen.

Die eben abgeleitete Hauptvalenzkette scheint eine sehr stabile innere Struktur zu besitzen. So kann sie unter weitgehender Formerhaltung Lösungsmittelmoleküle um sich herumlagern. Sie kann in Lösung die thermischen Impulse der Lösungsmittelmoleküle in einfacher Art durch partielle Drehung um die $C-O$-Bindungen aufnehmen und in Eigenbewegung der Fundamentalgruppen und des Fadenmoleküls umsetzen. In der Fig. 2 ist die orthohexagonale Basiszelle als Atommodell wiedergegeben. Die zwischenatomare Fadenmolekülperiode ist durch zwei eingebaute Celluloidplatten kenntlich gemacht worden.

Betrachtet man einmal in Fig. 2 die mittlere Hauptvalenzkette des den natürlichen Dimensionen fast proportionalen Atommodells, so sieht man folgendes. Alle C- und O-Atome der Hauptvalenzkette berühren näherungsweise die Fadenmolekülachse (die „trigonale“ Achse). Unter den gegebenen Bedingungen (nämlich Hauptvalenzverkettung der Atome in der Richtung der Fadenmolekülachse, Einstellung charakteristischer Valenzwinkel) stellt diese Struktur daher eine Art dichtester Packung der Kettenatome an die Fadenmolekül- und Kristallachse dar. In dieser Hinsicht ist also auch die schon von HENGSTENBERG ausgesprochene Forderung, dass die Kettenatome sich eng den Kristallachsen anschmiegen müssen, bestens erfüllt.

II. Eine qualitative Prüfung des Atommodells.

Obwohl das Ergebnis einer quantitativen röntgenometrischen Untersuchung erst die Entscheidung über die Berechtigung des obigen Atommodells bringen kann, lässt sich qualitativ schon sagen, welche Wirkungen das Modell erklären lässt.

Röntgenometrisch liefert es die drei Fundamentalperiodizitäten. Bezüglich der Interferenzenintensitäten kann man versuchen durch Anwendung von bekannten Faustregeln einige Auskunft zu erhalten. Man sucht ausgezeichnete Netzebenenabstände auf und Netzebenen, die sich durch hohe Atomdichte hervorheben. Zuerst sei noch auf das Auftreten der Basis in neunter und achtzehnter Ordnung eingegangen. Durch die gleichmässige Verteilung der Gesamtdrehung von 180° auf die aus der ebenen Form abgeleitete räumliche von neun Grundmolekülen kommt in die Hauptvalenzkette ein „trigonaler“ Schraubenrhythmus „höherer Ordnung“ hinein. Das zehnte Ketten-C-Atom oder -O-Atom z. B. tritt in translatorisch gleichwertiger Lage zum ersten auf nach einer Drehung um neunmal $160° = 1440°$ und

Translation entlang der Achse um neunmal $^1/_9$ der Identität. Hierdurch könnte ebenso wie durch eine reine trigonale Schraubenachse das Auftreten der Basis in neunter und achtzehnter Ordnung verständlich gemacht werden. Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, dass wegen der gegebenen Periodizitäten, wegen der Hauptvalenzkette in Richtung der trigonalen Achsenscharen und der hohen Regelmässigkeit im Bau der Hauptvalenzkette die allgemeine Lage der Ketten-C- und -O-Atome entlang der Achse an Einschränkungen gebunden ist, die wahrscheinlich machen, dass die insgesamt zu bestimmenden 18 Parameter der Atome einer Fadenperiode aus je einem für das C-Atom und einem für das O-Atom nach obiger Vorstellung in erster Näherung abzuleiten wären. Die neunte und die achtzehnte Ordnung der Basisinterferenzen kommen auch ausgezeichneten Basisatomnetzebenen zu, die besonders häufig auftreten und sich deshalb durch grössere Intensität auszeichnen sollten. Der eine Netzebenenabstand entspricht dem Kettenzuwachs der $C-O$-Gruppe (eigentlich CH_2O) und der andere dem Kettenzuwachs pro C- oder O-Atom, welcher für beide Atomarten nahezu gleich ist. Dazu kommt, dass das Streuvermögen von CH_2 und O ebenfalls fast gleich anzunehmen ist. Das Drehkristalldiagramm des Polyoxymethylen-Einkristalls um die trigonale Achse (loc. cit.) zeigt fast nur drei durch hohe Intensität besonders auffallende Schichtlinien: die nullte, die fünfte und die achte. Man darf vermuten, dass, ebenso wie Prismennetzebenen durch eine relativ hohe Zahl von in ihnen enthaltenen Atomen relativ hohe Reflexionsintensität bewirken, es auch bei den bevorzugten zwei Pyramidennetzebenenscharen der Fall sein wird. Eine diesbezügliche Betrachtung des Atommodells spricht sehr für diese Vermutung. Die eigentümliche Struktur der Hauptvalenzkette zeichnet unmittelbar nur drei Arten von kristallographischen Netzebenen besonders aus. Dazu betrachte man in der mittleren Hauptvalenzkette der Fig. 2 die ersten zwei über der unteren Celluloidplatte liegenden Fundamentalgruppen. Die erste $C-O$-Gruppe kreuzt die trigonale Achsenrichtung unter einem ziemlich grossen Winkel; ihr kommen, weil sie sich entlang der Achse regelmässig heraufwindet, eine Anzahl von verschiedenen Pyramidennetzebenen mit gleichem c-Achsenabschnitt und ähnlicher Neigung zu (letzteres wegen der seitlichen Translation dieser Gruppe), so dass diese Pyramidenebenen auch relativ viel Atome in sich enthalten. Der Index auf der trigonalen Achse muss relativ gross sein. Nun betrachte man das O-Atom des besagten Grundmoleküls und das nach

oben folgende nächste Ketten-*C*-Atom: diese *O*—*C*-Gruppe liegt viel flacher gegen die trigonale Achse; ihr *c*-Achsenindex wird einem kleineren Wert als dem ersten entsprechen. Eine weitere Merkwürdigkeit kommt hier noch hinzu: Diese Neigung ist auch näherungsweise in dem von den beiden ersten Fundamentalgruppen gebildeten ungefähr ebenen Atomviereck (das sich auch regelmässig entlang der Achse wiederholt) enthalten. Man würde also vermuten, dass diejenigen kristallographischen Netzebenen, die dem „Atomviereck" jeweils am verwandesten sind und die gleiche *c*-Abschnitte aufweisen, noch grössere Intensität der zugeordneten Schichtlinie gegenüber der mit höherem Index (abgesehen vom normalen Intensitätsabfall) verursachen sollte. Diese Umstände sprechen gut für den experimentellen Befund, so dass hierin qualitativ eine verständliche Erklärung einer Ursache der drei so intensiven Schichtlinien zu erblicken ist.

III. Chemische Bedeutung des Modells.

Was leistet das Atommodell nun bezüglich der chemischen Erfahrungstatsachen über das Polyoxymethylen? Von ganz besonderer Bedeutung ist hier die spontane Umwandlung des kristallisierten Trioxymethylens über seine Gasphase zu hochmolekularem Polyoxymethylen, die von H. W. Kohlschütter und L. Sprenger[1]) sehr sorgfältig untersucht wurde. Die Umwandlung vollzieht sich bei der wiederholten Sublimation des Trioxymethylens im U-Rohr und im Hochvakuum bei einem Temperaturgefälle von 40° nach —80° C. Bei der Sublimation geht das Trioxymethylen in eine aktivere Form über, die bei der folgenden Kondensation zum Teil an ihrer eigenen Kristalloberfläche orientiert polymerisiert. Es wurde gefunden, dass diese Umwandlung für das Trioxymethylen spezifisch ist. Das dem Trioxymethylen nahe verwandte Tetraoxymethylen, das auch Ringstruktur besitzt, erleidet diese Umwandlung nicht. Ebenso ist noch nie beobachtet worden, dass aus dem Polyoxymethylen unter analogen Bedingungen Trioxymethylen entsteht. Daraus geht hervor, dass die innere Ursache dieser spezifischen Umwandlung in einer stereochemisch sehr weitgehenden Verwandtschaft der Struktur des aktivierten Trioxy-

[1]) Siehe H. W. Kohlschütter und L. Sprenger, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 284. 1932. Siehe ferner die vorhergehenden Arbeiten von H. W. Kohlschütter, Lieb. Ann. **482**, 75. 1930. **484**, 155. 1930.

methylenringes zur Struktur der Polyoxymethylenhauptvalenzkette bestehen muss, und dass diese Umwandlung durch einen beträchtlichen Unterschied der entsprechenden thermodynamischen Potentiale charakterisiert ist. Diese merkwürdige und ganz spezifische Verwandtschaft zwischen Trioxymethylen und Polyoxymethylen kann man in der Tat aus dem Atommodell des Polyoxymethylens in auffallend einfacher Weise herleiten. Man betrachte zu diesem Zweck wieder die mittlere Hauptvalenzkette der Fig. 2, und zwar das bekannte z. B. über der unteren Celluloidplatte liegende „Atomviereck" zweier Grundmoleküle. Wenn man das darüber befindliche nächste Kettengrundmolekül herunterklappt, entsteht der 6-Ring des Trioxymethylens. Der aufgespaltene (aktivierte) Trioxymethylenring besitzt danach schon das charakteristische Bauprinzip der Polyoxymethylenhauptvalenzkette und also das derselben eigentümliche hohe Polymerisationsvermögen. Bezeichnend für diese Umwandlung ist daher noch eine relativ geringe Aktivierungswärme, was auch daraus hervorgeht, dass KOHLSCHÜTTER und SPRENGER die Polymerisation mit Erfolg durch Formaldehydgas induzieren konnten. Aus dem Gesagten wird der Gedanke begründet, dass das von zwei Grundmolekülen CH_2O gebildete „Atomviereck" der am stärksten zur Polymerisation treibende Teil ist. Der Ringschluss beim Trioxymethylen durch ein zum „Viereck" hinzutretendes drittes Grundmolekül verringert dieses Polymerisationsbestreben relativ wenig, weshalb der 6-Ring bemerkenswerte innere Spannung zurückbehält. In diesem Sinne erklärt sich die Nichtumwandlung des Tetraoxymethylens[1]) unter den erwähnten Bedingungen zu Polyoxymethylen daraus, dass hier gerade zwei „Atomvierecke" ihr Polymerisationsbestreben gegenseitig kompensieren können, so dass der Unterschied der thermodynamischen Potentiale geringer wird und ausserdem eine erheblich höhere Aktivierungswärme zur Ringspaltung und zur Herstellung der Polyoxymethylenkonfiguration aufgebracht werden

---

[1]) Tetraoxymethylen bildet sich merkwürdigerweise nur bei der Sublimation hochmolekularer Polyoxymethylendiacetate im Bombenrohr bei 150° C (vgl. H. STAUDINGER und Mitarbeiter, Lieb. Ann. **474**, 205. 1929). Bei der analogen Sublimation von β-Polyoxymethylen, das noch etwas Schwefelsäure enthält, entsteht das Trioxymethylen. Über den Zusammenhang dieser eigentümlichen Zersetzungsreaktionen mit den strukturellen Fragen wird später einmal berichtet werden.

muss. Damit steht dann die weitere Beobachtungstatsache in Einklang, dass das Dioxymethylen von 4-Ringstruktur bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

Zusammenfassung.

Beim Polyäthylenoxyd entwickelte allgemeinere und spezielle Vorstellungen über die Anordnung der Fundamentalgruppen (= Grundmoleküle) auf der Hauptvalenzkette des Fadenmakromoleküls werden auf das dem Polyäthylenoxyd strukturell verwandte Polyoxymethylen übertragen, bei welchem die feinbaulichen Symmetrieelemente der Basiszelle genauer bekannt sind. Ein so abgeleitetes Atommodell steht in guter Übereinstimmung mit röntgenometrischen, allgemein physikalischen und spezifisch chemischen Beobachtungstatsachen.

Auch am Ende dieser Mitteilung bin ich Herrn Prof. Dr. H. Staudinger und Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie herzlichen Dank schuldig für die erwiesene Förderung; ebenso bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die gewährte Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

Sinterungserscheinungen bei vakuumsublimierten Salzschichten.

Von

J. H. de Boer und C. J. Dippel.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 33.)

Die grosse Oberfläche vakuumsublimierter Schichten verkleinert sich beim Erhitzen durch Sinterung. Jodadsorptionsisothermen lehren, dass dabei die aktiven Stellen der Oberfläche am stärksten verschwinden. Ist bei der Sinterung Jod anwesend, so kann es eingeschlossen werden.

§ 1. Einleitung; Sinterung und Rekristallisation.

Die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten CaF_2- oder $BaCl_2$-Schichten führt nicht, wie anfangs geglaubt wurde, zur Ausbildung von Schichten, die mehrere Moleküle dick sind, sie bleibt auf eine monomolekulare Schicht beschränkt[1]). Dies bedeutet auch, dass die Oberfläche der Salzschichten ausserordentlich gross ist, z. B. bei $BaCl_2$

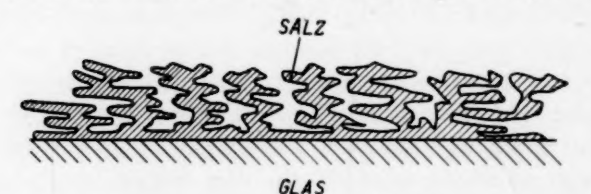


Fig. 1. Schematische Wiedergabe der Struktur der Salzschicht.

100 bis $250 \cdot 10^4$ cm^2 für jedes Gramm sublimiertes Salz. Wird etwa 5 mg CaF_2 auf 100 cm^2 Glas sublimiert, so können ungefähr 10 μMole J_2 adsorbiert werden[2]), so dass die Gesamtoberfläche des CaF_2 mehr als 5000 cm^2 betragen muss; sie ist in diesem Falle also mehr als 50 mal so gross als die Glasoberfläche. Wie schon früher beschrieben wurde, ist die Salzschicht wahrscheinlich etwa lamellenartig aufgebaut[3]),

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 300. 1932. **17**, 161. 1932. **20**, 11. 1933. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 149. 1931. Durch die Untersuchungen von K. Coper, L. Trommer und H. Zocher (Z. Elektrochem. **37**, 571. 1931) wird der lamellenartige und inhomogene Aufbau dieser Schichten auf völlig unabhängige Weise schön bestätigt.

wobei die Lamellen im Mittel nur einige Moleküldurchmesser dick sind. Die ganze innere Oberfläche der in Fig. 1 schematisch durch Schraffierung angedeuteten Salzschicht wird bei der Jodadsorption monomolekular bedeckt und eben dadurch, dass wir durch so viele monomolekulare Jodschichten hindurchschauen, können wir die braune Farbe des adsorbierten Jods sehen.

Es versteht sich, dass eine derartig aufgebaute Salzschicht sehr energiereich sein wird, was sich z. B. in der Weise äussert, dass bei schon mässiger Erhitzung die Oberfläche sich irreversibel verkleinert, indem die Lamellen sich aneinander legen. Die aktiven Stellen der Oberfläche werden dabei am stärksten verschwinden; es tritt eine Sinterung ein.

Bei dieser Sinterung bleiben die Schichten vollkommen klar und durchsichtig; werden die Schichten, besonders die von wasserlöslichen Salzen, auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt eine Rekristallisation ein, wobei sich neue Kristallite bilden, die Schicht inhomogen wird und sich stark trübt. Bei dieser Rekristallisation spielen kleine Wassermengen, die beim Erhitzen aus Glas freikommen, wahrscheinlich eine bedeutende Rolle; vakuumsublimierte $NaCl$- oder $BaCl_2$-Schichten rekristallisieren schon, wenn sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, wobei sie sich auch stark trüben. Von dieser schon längst bekannten[1]) Rekristallisation muss die in dieser Abhandlung beschriebene Sinterung also gut unterschieden werden. Äusserlich sind die Schichten durch die Temperaturbehandlung ($< 350°$ C) nicht verändert, lässt man aber dann Jod adsorbieren, so färben sie sich viel weniger braun; die Jodadsorption hat stark abgenommen, die Oberfläche hat sich verkleinert.

§ 2. Die Sinterung bei verschiedenen Temperaturen.

Es wurden 8 Lampen mit CaF_2 in bekannter Weise hergestellt. Nach dem Sublimieren des Salzes wurde jede Lampe unter stetiger Evakuierung während 3 Stunden auf eine der in Tabelle 1 angedeuteten Temperaturen erhitzt. Nach Abkühlung und Abschmelzen von der Pumpe wurde in bekannter Weise die Jodadsorption gemessen.

---

[1]) Vgl. W. Reinders und L. Hamburger, Akad. Amsterdam Versl. **25**, 661. 1916. L. Hamburger, G. Holst, D. Lely und E. Oosterhuis, Akad. Amsterdam Versl. **27**, 702. 1918. In diesen Abhandlungen denkt man sich die vakuumsublimierte Salzschicht noch als amorphe Schicht; sie ist aber kristallinisch und die Trübung wird durch Rekristallisation hervorgerufen.

Ein ähnlicher Versuch wurde auch mit BaF_2 und $BaCl_2$ gemacht; die Daten sind alle in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Jodadsorption in Mikrogrammatomen nach Sinterung.

	Temperatur								$\frac{p}{p_0}$ wobei Jodadsorption gemessen
	20°	100°	150°	200°	250°	275°	300°	350°	
CaF_2 . .	10·2⁵	8·8⁵	10·0⁵	7·4⁵	—	5·2⁵	2·75	0·6⁵	0·70
BaF_2 . .	6·0	4·5⁵	4·0	3·5⁵	2·7	2·2⁵	1·0	0·0⁵	0·89
$BaCl_2$ . .	3·4	2·7⁵	0·8⁵	0·3	0·0	0·2	0·0	0·0	0·70

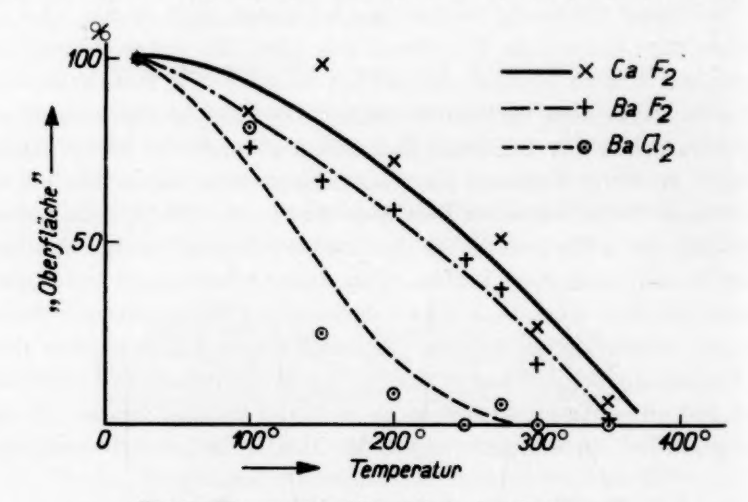


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Sinterung.

In Fig. 2 sind die gefundenen Oberflächengrössen in Prozenten der ursprünglichen gegen die Temperatur aufgetragen. Das CaF_2 ist am meisten widerstandsfähig gegen die Sinterung, $BaCl_2$ am wenigsten, eine Reihenfolge, die wohl erwartet werden konnte.

§ 3. Abhängigkeit von der Zeit des Erhitzens.

In verschiedenen Versuchsreihen wurde festgestellt, dass die Abnahme der Oberflächengrösse bei jeder Temperatur schnell bis zu einem gewissen Wert geht, worauf eine weitere Erhitzung bei dieser

Temperatur praktisch keine Abnahme mehr hervorruft. Erst eine höhere Temperatur lässt weitere Sinterung eintreten. Als Beispiel sind in Fig. 3 einige Messreihen an CaF_2-Schichten aufgezeichnet.

Die Endwerte der prozentuellen Abnahme der Oberflächengrösse bei einer bestimmten Temperatur sind nur gleich, wenn die gesinterten

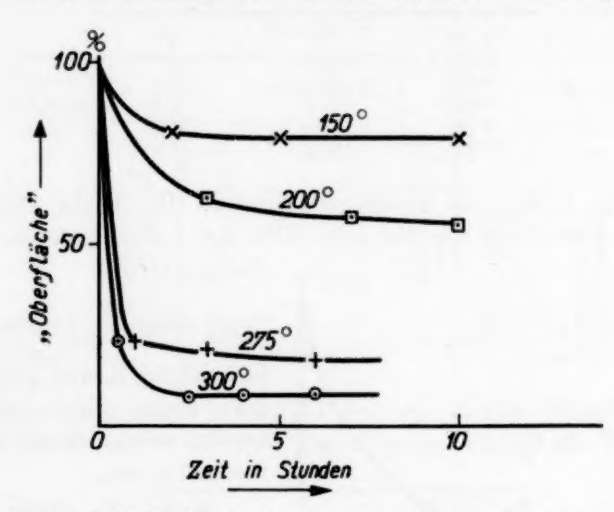


Fig. 3. Zeitabhängigkeit bei konstanter Sinterungstemperatur.

Oberflächen vorher auch ähnlich waren (Menge CaF_2, Art des Sublimierens), sonst können ziemlich erhebliche Unterschiede vorkommen. So ist in der Reihe, die in Fig. 3 bei 150° C aufgetragen ist, eine Sinterung bis zu ungefähr 75% eingetreten, während bei einer anderen Reihe bei derselben Temperatur eine Abnahme bis zu 55% konstatiert wurde.

§ 4. Jodadsorptionsisothermen an gesinterten CaF_2-Oberflächen.

Von 24 gleichen CaF_2-Lampen wurde die Hälfte für die Aufnahme einer gewöhnlichen Jodadsorptionsisotherme gebraucht, während die andere Hälfte einer Temperaturbehandlung von 3 Stunden bei 250° C unterlag, um die Oberflächen sintern zu lassen, worauf auch hier eine Isothermbestimmung gemacht wurde.

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Resultate in aller Kürze wiedergegeben; alle Punkte sind Mittelwerte von zwei Einzelbestimmungen.

Tabelle 2.

Relativer Joddruck $\frac{p}{p_0}$	Adsorbierte Menge m in μgAtom bei der normalen Oberfläche	gesinterten Oberfläche
0·17[5]	8·4	2·1
0·46	13·2	4·2
0·57	15·5	5·1
0·65	17·3	5·8
0·78	18·8	6·6
0·92[5]	23·7	8·7

In Fig. 4 sind die Werte aufgetragen. Durch die Punkte der normalen Oberfläche ist die mit Hilfe der früher gefundenen Isothermenformel

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}1\,p_0}\right) = \beta m + 0{\cdot}43$$

berechnete Kurve gelegt; wie man sieht, fügen sich diese Punkte wieder in die bekannte Isotherme ein.

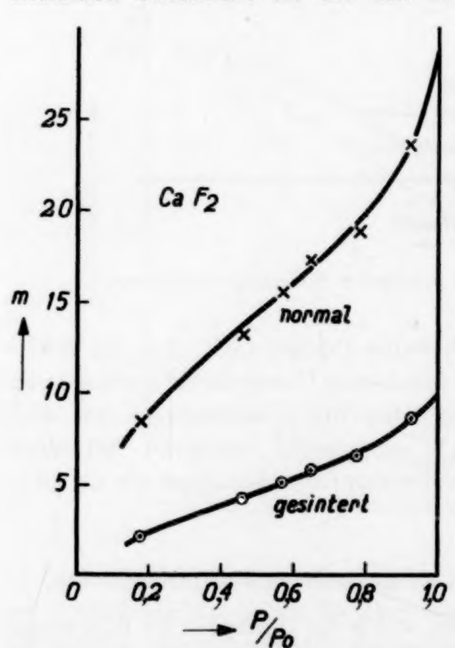


Fig. 4. Jodisothermen an normalen und gesinterten (250° C) CaF_2-Oberflächen.

Wenn die Sinterung der Oberfläche nur in einer kongruenten Verkleinerung bestände, müssten auch alle Punkte der Isotherme durch Multiplizierung mit einer konstanten Zahl aus den Punkten der normalen Isotherme erhalten werden können. Dass dies nicht der Fall ist, sieht man deutlich aus der Zunahme der Adsorption bei steigendem relativem Druck; das Verhältnis der äussersten m-Werte, die bestimmt wurden, ist bei der normalen Oberfläche 2·8, bei der gesinterten Oberfläche 4·1[5].

Um dieses Resultat, das für das ganze Bild dieser Sinterung wichtig ist, näher zu prüfen, wurden noch zwei Isothermbestimmungen gemacht bei Oberflächen, die ebenfalls 3 Stunden bei 250° C gesintert

waren. Die erhaltenen m-Werte sind in Tabelle 3 angegeben, wo sie als Isotherme II und III angedeutet sind. In allen drei Fällen wurde nun graphisch die maximale Adsorptionsmenge m_0 bei $\frac{p}{p_0} = 1$ bestimmt und dann die verschiedenen Besetzungswerte[1] $\frac{m}{m_0}$ berechnet.

Tabelle 3.

Isotherme I (von Tabelle 2)			Isotherme II			Isotherme III		
$\frac{p}{p_0}$	m	$\frac{m}{m_0}$	$\frac{p}{p_0}$	m	$\frac{m}{m_0}$	$\frac{p}{p_0}$	m	$\frac{m}{m_0}$
0·17^5	2·1	0·21	0·15	1·2	0·14^5	0·18^5	1·2	0·20^5
0·46	4·2	0·42	0·45	3·1^5	0·38	0·49^5	2·5^5	0·44
0·57	5·1	0·51	0·62	4·5	0·54	0·62	3·2^5	0·56
0·65	5·8	0·58	0·91	6·9	0·83	0·67^5	3·7	0·64
0·78	6·6	0·66	—	—	—	0·82	4·4^5	0·76^5
0·92^5	8·7	0·87	—	—	—	0·95	5·0^5	0·87
$m_0 = 10·0$			$m_0 = 8·3$			$m_0 = 5·8$		

Bei den Isothermen I und III sind die Punkte Mittelwerte aus zwei, bei Isotherme II aus drei Einzelbestimmungen. In Fig. 5 sind

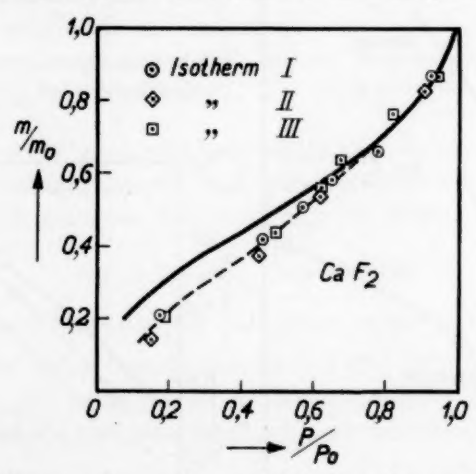


Fig. 5. Besetzungskurven für normale und gesinterte Oberflächen.

die Besetzungswerte gegen die relativen Drucke aufgetragen; die voll ausgezogene Kurve in dieser Figur ist die Besetzungskurve für normale

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **17**, 165. 1932.

CaF_2-Oberflächen, die direkt aus der bekannten oben genannten Isothermformel folgt, wenn man statt m die Besetzungswerte $\frac{m}{m_0}$ schreibt. Wenn für $\frac{p}{p_0} = 1$ auch $\frac{m}{m_0} = 1$ gesetzt wird, ist auch β bekannt (—1·82).

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, schliesst sich die Kurve der gesinterten Oberflächen bei höheren $\frac{p}{p_0}$-Werten an die normale an, sie liegt aber bei niedrigen $\frac{p}{p_0}$-Werten bedeutend unterhalb dieser Kurve. Es findet also keine kongruente Verkleinerung der Oberfläche statt, sondern es werden relativ mehr von den aktiven Stellen weggenommen, als von den weniger aktiven, was auch erwartet werden konnte.

§ 5. Die Isothermen bei gesinterten BaF_2- und $BaCl_2$-Oberflächen.

Das erhaltene Resultat wurde bei der Untersuchung der Jodadsorption an gesinterten BaF_2-Oberflächen vollkommen bestätigt. Es wurde hier 2 Stunden auf 200° C gesintert. In Fig. 6 sind die gemessenen Punkte wieder aufgetragen und in Fig. 7 als Besetzungskurve nebst der Besetzungskurve für Jod an normalen BaF_2-Oberflächen aufgetragen. Ausserdem findet man in Fig. 7 auch die Be-

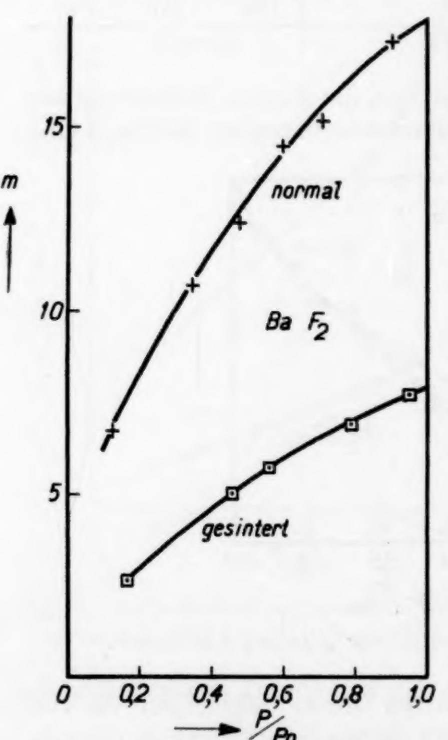


Fig. 6. Jodisothermen an normalen und gesinterten (200° C) BaF_2-Oberflächen.

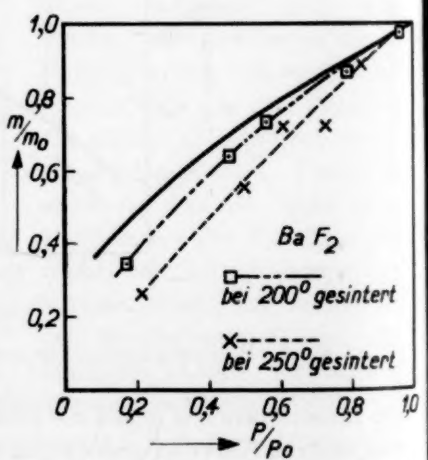


Fig. 7. Besetzungskurven für normale und gesinterte Oberflächen.

setzungskurve für Jod an einer bei 250° C gesinterten BaF_2-Oberfläche eingetragen. Auf die tabellarische Wiedergabe dieser Messungen wird verzichtet.

Bei gesinterten $BaCl_2$-Oberflächen (2 Stunden, 140° C) war aber die Besetzungskurve für Jod nicht gegenüber der normalen verändert. Fig. 8 gibt die Isothermenmessungen bei einer nichtgesinterten und einer

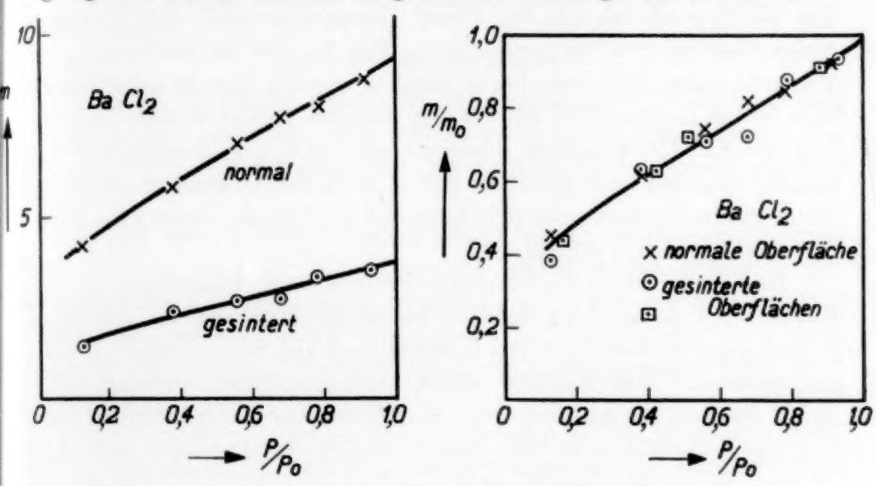


Fig. 8. Jodisothermen an normalen und gesinterten (140° C) $BaCl_2$-Oberflächen.

Fig. 9. Besetzungskurven für normale und gesinterte Oberflächen.

gesinterten, vorher ganz gleichen Oberfläche, während in Fig. 9 die Besetzungswerte eingetragen sind (ebenfalls von einer zweiten Versuchsreihe); die gezogene Kurve ist mit der früher gefundenen Isothermenformel[1])

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}45\,p_0}\right) = \beta m + 0{\cdot}63$$

berechnet, indem wie oben bei CaF_2 statt m die Besetzungswerte $\frac{m}{m_0}$ gesetzt werden und β berechnet wird ($-1{\cdot}42$). Wie man sieht, liegen sowohl die an der normalen als an der gesinterten $BaCl_2$-Oberfläche gemessenen Punkte hier ganz regellos um die berechnete Kurve herum.

§ 6. Sinterung bei Anwesenheit von adsorbiertem Jod.

Da bei der Sinterung die interlamellaren Räume teilweise verschwinden, teilweise vielleicht auch abgeschlossen werden, könnte man erwarten, dass bei einer Sinterung in Anwesenheit der adsorbierten

1) Z. physikal. Ch. (B) 14, 457. 1931.

Jodschicht das Jod teilweise zwischen den sich aneinander liegenden Lamellen eingeschlossen wird.

Um dies zu prüfen, muss bei der Sinterungstemperatur der relative Joddruck noch gleich Eins oder nahezu Eins sein, um eine genügende Adsorption zu haben. Damit wir keine Überdrucke in den Lampen erhielten, wurde bei 180° C gesintert. Der Versuch wurde mit $BaCl_2$ gemacht, um bei dieser Temperatur noch eine genügend grosse Sinterung zu bekommen (siehe Fig. 1). Bei der Ausführung des Versuchs muss noch darauf acht gegeben werden, dass es keine Metallteile in der Lampe gibt, die bei den höheren Temperaturen und Joddrucken von Jod angegriffen werden, und weiter, dass soviel Jod vorhanden ist, dass man auch bei 180° C noch Sättigungsdruck hat; bei dieser Sinterung wird natürlich nicht nur die Lampe, sondern der ganze Apparat auf 180° C erhitzt.

In Tabelle 4 sind die Versuchsergebnisse kurz wiedergegeben. Bei den ersten 2 Lampen wurde nach beendeter Sinterung das Jod durch Kühlung des Jodbehälters mit flüssiger Luft aus den eigentlichen Lampen entfernt. Diese Kühlung wurde auch fortgesetzt, nachdem schon längst das freie nichtadsorbierte Jod entfernt war; nach 10tägiger Kühlung des Jodbehälters ist noch immer die Schicht blassbraun gefärbt[1];

Tabelle 4.

Nummer der Lampen	Art der Sinterung	$\frac{p}{p_0}$	Adsorbiertes und eingeschlossenes Jod μgAtom	Mittel
1 2	In Joddampf 1 Stunde 180° C	0	$0{\cdot}9^5$ 1·0	$0{\cdot}9^{75}$
3 4 5	nicht gesintert	0·185	$2{\cdot}1^5$ 2·0 2·3	$2{\cdot}1^5$
6 7 8 9	Jodfrei gesintert 1 Stunde 180° C	0·185	$0{\cdot}3^5$ $0{\cdot}4^5$ $0{\cdot}1^5$ 0·1	$0{\cdot}2^5$
10 11	In Joddampf 1 Stunde 180° C wie 1 und 2	0·185	$0{\cdot}8^5$ $0{\cdot}9^5$	0·9

[1]) Wenn bei einer normalen oder jodfrei gesinterten Oberfläche das Jod durch Kühlung des Jodbehälters mit flüssiger Luft entfernt wird, ist nach wenigen Minuten die braune Farbe verschwunden.

jetzt wurden die Mengen titriert und die in Tabelle 4 gegebenen Zahlen gefunden.

Es wurde dann den verschiedenen anderen Lampen ein $\frac{p}{p_0}$-Wert von 0·185 gegeben und nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung ($^1/_2$ Stunde) das Jod titriert.

In der Tat ist also ein Einschliessen des Jods bei der Sinterung zu bemerken.

§ 7. Zusammenfassung.

1. Beim Erhitzen einer vakuumsublimierten CaF_2-Schicht auf Temperaturen unterhalb etwa 500° C tritt eine Sinterung ein, wobei die grosse Oberfläche abnimmt, die Schicht aber vollkommen klar bleibt.

2. Bei noch höheren Temperaturen kann, wahrscheinlich unter dem Einfluss von aus der Glaswand freiwerdenden Wasserdampfmengen, eine Rekristallisation eintreten, wobei sich die Schicht stark trübt. Bei wasserlöslichen Salzen, wie $NaCl$ und $BaCl_2$, tritt beim Zutreten von feuchter Luft bei Zimmertemperatur schon Rekristallisation ein.

3. Die Sinterung nimmt mit der Temperatur zu; sie ist bei $BaCl_2$ stärker als bei BaF_2, und hier wieder stärker als bei CaF_2.

4. Bei jeder Temperatur erreicht die Sinterung ziemlich schnell einen Endwert.

5. Die Besetzungskurven von Jod an gesinterten CaF_2- und BaF_2-Oberflächen haben einen steileren Verlauf als die Besetzungskurven an den normalen Oberflächen, nur bei $BaCl_2$ ist die Neigung bei der Isotherme dieselbe.

6. Da bei kleinen $\frac{p}{p_0}$-Werten die Besetzungswerte $\frac{m}{m_0}$ bei gesinterten Oberflächen kleiner sind als bei nichtgesinterten, kann man schliessen, dass bei der Sinterung relativ die aktiven Stellen der Oberfläche am stärksten verschwinden.

7. Bei einer Sinterung in Anwesenheit einer adsorbierten Jodschicht wird Jod mit eingeschlossen.

Bei den Versuchen wurden wir wesentlich unterstützt von Herrn L. A. H. Wolters, wofür wir ihm auch hier Dank sagen.

Eindhoven, 29. Dezember 1932.

Die Änderung der Lichtabsorption von Jod durch Bindung.

Von

J. H. de Boer und J. F. H. Custers.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 33.)

Jodmoleküle, die an CaF_2 adsorbiert sind, zeigen ein gegenüber gasförmigem Jod stark nach Violett verschobenes Lichtabsorptionsspektrum, das zwei Maxima hat und um so ausgeprägter ist, je weniger Moleküle adsorbiert sind. Im letzteren Falle liegen die Maxima bei 283 und 342 mμ. In diesem Zustand ist die Lichtabsorptionskonstante pro Atom pro Quadratzentimeter ungefähr 1000 mal grösser, als die vom gasförmigen Jod. Die mögliche Bedeutung der Maxima wird diskutiert und mittels Potentialkurven und Potentialflächen besprochen.

§ 1. Einleitung und Methodisches.

Bei der Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Salzschichten, z. B. CaF_2, wird die Lichtabsorption nach Violett verschoben. Das adsorbierte Jod ist nicht violett gefärbt sondern braun, und zeigt zwei flache Absorptionsmaxima bei etwa 3500 und 2850 Å[1]).

Es fragt sich nun, wie sich das Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Besetzungsdichte der adsorbierten Jodschicht verhalten wird. Die Adsorption hat sich als monomolekular herausgestellt[2]), wobei bei niedrigen relativen Drucken zunächst die aktivsten Stellen der Oberfläche besetzt werden, bei höheren Drucken die weniger aktiven usw.

Es wurde deshalb auf lichtelektrischem Wege die Absorption bei verschiedenen relativen Drucken untersucht. Das benutzte Adsorptionsgefäss ist in bekannter Weise hergestellt[3]); nur wurde ultraviolett-durchlässiges Glas benutzt. Das Messlicht wurde doppelmonochromatisch zerlegt und lichtelektrisch gemessen; als Lichtquelle benutzten wir eine intensive Quarz-Quecksilberdampflampe und als Photozelle eine Quarz—Kalium-Zelle. Es wurde zuerst die Durchlässigkeit der schon mit der sublimierten Salzschicht versehenen Glas-

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 163. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 300. 1932. **17**, 161. 1932. **20**, 11. 1933. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

wand gemessen; alsdann wurde die Verbindung mit dem Jodbehälter hergestellt, diesem eine bestimmte Temperatur gegeben um den Dampfdruck festzulegen, und nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wieder gemessen. Der Unterschied ist nur dem adsorbierten Jod zuzuschreiben, da in dem untersuchten Spektralgebiet (248 bis 546 mμ) der vorhandene Joddampf praktisch nicht absorbiert.

Es sei I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes und I die austretende Intensität. Nennen wir $\frac{I}{I_0}$ im Falle der noch jodfreien Lampe a, im Falle der mit einer Adsorptionsschicht versehenen Lampe b, so ist $K = \log \frac{a}{b}$ als ein Mass für die Absorptionskonstante des adsorbierten Jods zu betrachten. Es wird also K als Funktion der Wellenlänge bestimmt.

Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, dass Messungen bei besonders niedrigen Drucken erwünscht waren; die dazu benötigten niedrigen Temperaturen des Jodbehälters wurden mit Hilfe von eutektischen Eis—Salz-Gemischen hergestellt. Nur die Temperatur $-83°$ C wurde mit Hilfe von einem Gemisch von Aceton und fester Kohlensäure erhalten.

Nach erfolgter Absorptionsmessung wurde die adsorbierte Jodmenge durch Titration bestimmt. Aus diesem bei einem bestimmten relativen Druck erhaltenen Wert können mit Hilfe der bekannten Isothermenformel direkt die Mengen bei den anderen in Betracht kommenden relativen Drucken berechnet werden.

§ 2. Messresultate.

Es wurde bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen gemessen; die Druckwerte wurden mit Hilfe der von HABER und KERSCHBAUM[1])

Tabelle 1.

Temperatur des Jodbehälters (° C)	Temperatur der CaF_2-Schicht (° C)	Relativer Druck $\frac{p}{p_0}$
+ 19·5	22·4	0·773
0	21·7	0·125
− 10·4	21·7	0·403
− 21·0	21·5	0·0118
− 35·3	21·8	0·00175
− 83	21·8	—

[1]) F. HABER und F. KERSCHBAUM, Z. Elektrochem. **20**, 296. 1914.

gegebenen Formel berechnet. Da diese Formel nur von $-30°$ bis $20°$ C gültig ist, lässt sich bei $-83°$ C kein Druck, also auch kein relativer Druck mehr angeben.

In Fig. 1 sind nun die bei verschiedenen relativen Drucken erhaltenen Kurven aufgetragen. Wie man sieht, bestätigt sich die früher für die vollständig adsorbierte Schicht gegebene Kurve, die auf photo-

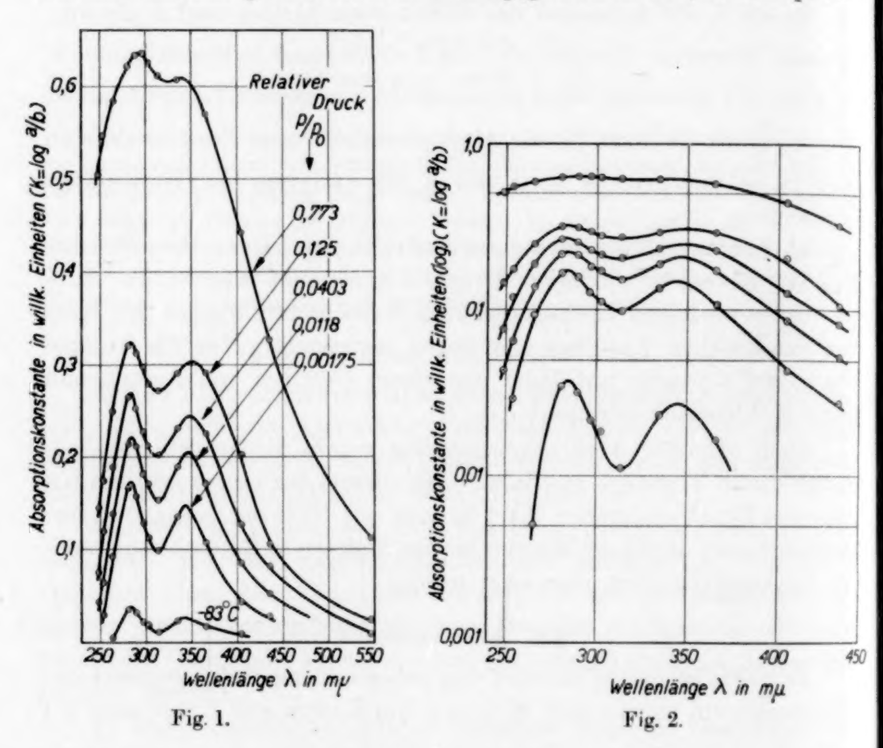


Fig. 1. Fig. 2.

graphischem Wege ermittelt wurde, nur ist das zweite Maximum etwas höher als das erste. Geht man nach kleineren Besetzungen, so verschärft sich das Absorptionsspektrum. Die Absorption nimmt also mit zunehmendem Besetzungsgrad nicht gleichförmig zu; der Charakter der Kurven ändert sich. Besonders deutlich sieht man dies, wenn man die Kurven, wie in Fig. 2, in logarithmischem Mass aufträgt. Statt parallele Kurven zu erhalten, bekommt man Kurven, die um so ausgeprägter sind, je weniger Jod adsorbiert ist. Man gewinnt hier wohl sehr stark den Eindruck, dass bei der Adsorption in der Tat zunächst die aktivsten Stellen der Salzoberfläche besetzt

werden und dass die so adsorbierten Jodmoleküle ein sehr scharfes Absorptionsspektrum mit Maxima bei 342 und 283 mμ aufweisen.

Wenn bei höheren relativen Drucken mehr Jodmoleküle an den weniger aktiven Stellen adsorbiert werden, zeigen diese besonders mehr nach Rot liegende Spektren, so dass die gemessenen Kurven durch Superposition aller dieser Spektren entstehen. Dass dabei doch die Maxima so gut erhalten bleiben, kommt, wie wir weiter unten sehen werden dadurch, dass die Absorption der ersten Moleküle so viel stärker ist als die der letzteren, so dass immer ihre Maxima stark durchgreifen.

Besonders beim ersten Maximum merkt man eine kleine Rotverschiebung mit zunehmendem Besetzungsgrad; das Maximum wandert von 342 nach 350 mμ $\left(\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}125\right)$ um bei noch höheren Besetzungen wieder zurückzulaufen; dieser letzte Gang wird aber wahrscheinlich nur ein scheinbarer sein und verursacht werden durch die Überlappung der beiden Banden.

Das ganze Verhalten dieser Absorptionskurven stimmt also vorzüglich mit dem früher erhaltenen Bild des Adsorptionsvorgangs überein. Besonders das Scharfbleiben der ultravioletten Grenze und das Superponieren nach der roten Seite stimmen mit der scharfen lichtelektrischen Rotgrenze und das Superponieren nach Violett bei der Adsorption von Caesium an CaF_2 überein[1]). Bei Caesium wird ja durch die Adsorption das Spektrum nach Rot, bei Jod nach Violett verschoben[2]).

§ 3. Die Adsorptionstherme bei niedrigen Drucken.

Um aus den Zahlen von Fig. 1 die Lichtabsorption für gleiche Mengen adsorbiertes Jod berechnen zu können, muss durch Titrierung die bei einem bestimmten relativen Joddruck im Absorptionsgefäss adsorbierte Jodmenge bestimmt werden, worauf dann mit Hilfe der Adsorptionsisotherme die bei anderen relativen Drucken adsorbierten Mengen berechnet werden können. Es war uns aber der Verlauf der Adsorptionsisotherme bei denjenigen niedrigen relativen Drucken, bei welchen die Absorptionsmessungen gemacht wurden, noch nicht bekannt. Zwar kann man mit Hilfe der früher gefundenen Isothermenformel[3]):

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}1\,p_0}\right) = \beta m + 0{\cdot}43$$

---

[1]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **65**, 489. 1930. **73**, 192. 1931.
[2]) Z. physikal. Ch. (B) **18**, 49. 1932. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

die gefragten Werte durch Extrapolation berechnen; es ist dies aber nicht ohne weiteres gestattet, seitdem wir wissen, dass obengenannte Formel ihren theoretischen Wert verloren hat[1]).

Es wurde deshalb experimentell eine Isotherme bei niedrigen relativen Drucken aufgenommen. Die Methode ist der früher beschriebenen ganz analog[2]), nur wurden hier die in § 2 genannten Temperaturbäder angewandt und wir wählten genügend lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung. Tabelle 2 gibt die Versuchsdaten.

Tabelle 2.

Nr.	t (° C)	t_0 (° C)	p (mm)	p_0 (mm)	$\frac{p}{p_0}$	$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}1\,p_0}\right)$	m (μg Atom)
1	9·8	16·5	0·0739	0·139	0·532	− 0·501	5·4$_5$
2	9·8	16·6	0·0739	0·140	0·527	− 0·496	5·4$_5$
3	0	16·8	0·0276	0·143	0·194	− 0·122	3·4
4	0	16·4$_5$	0·0276	0·138	0·200	− 0·130	3·3$_5$
5	− 7·0	16·6	0·0131	0·140	0·093	0·030	2·4
6	− 7·0	16·5	0·0131	0·139	0·094	0·028$_5$	2·3$_5$
7	− 10·1	16·5	0·00926	0·139	0·067	0·085$_5$	2·0$_5$
8	− 10·1	16·4$_5$	0·00926	0·138	0·067	0·085	1·9
9	− 14·8	16·8$_5$	0·00540	0·144	0·038	0·166	1·6$_7$
10	− 14·8	16·3$_5$	0·00540	0·137	0·039	0·160	1·8$_2$
11	− 20·3	16·7$_5$	0·00280	0·142	0·020	0·242$_5$	1·3
12	− 20·3	16·8	0·00280	0·143	0·020	0·243	1·4
13	− 31·2	16·1$_5$	0·00069	0·135	0·005	0·367	0·4
14	− 31·2	16·5	0·00069	0·139	0·005	0·370	0·4
15	− 20·6	16·6	0·00270	0·140	0·019	0·245	1·4$_5$
16	− 20·6	16·7	0·00270	0·142	0·019	0·246	1·3$_5$
17	− 14·7	17·0	0·00546	0·146	0·038	0·166	1·6$_5$
18	− 14·7	16·9$_5$	0·00546	0·145	0·038	0·166	1·6$_5$
19	0	17·0	0·0276	0·146	0·190	− 0·118	3·1$_5$
20	0	16·9$_5$	0·0276	0·145	0·191	− 0·119	3·1$_5$
21	9·8	16·9	0·0739	0·144	0·513	− 0·479	5·5
22	9·8	17·1	0·0739	0·147	0·503	− 0·469	5·4$_5$
23	− 10·2	16·7$_5$	0·00916	0·142	0·064	0·091	2·0
24	− 10·2	16·9	0·00916	0·144	0·064	0·093	2·0$_5$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurde folgende Interpolationsformel ermittelt:

$$\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}1\,p_0}\right) = -0{\cdot}174\,m + 0{\cdot}46.$$

In Fig. 3 sind die adsorbierten Mengen m gegen $\log\left(-\log\frac{p}{1{\cdot}1\,p_0}\right)$ aufgetragen; man sieht, dass sie sich recht gut der Geraden anschliessen. In Fig. 4 sind die gemessenen Punkte direkt als Funktion der relativen Drucke gegeben; die gezogene Linie ist mit obenstehender Formel be-

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **15**, 300. 1932. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

rechnet worden. Diese Messungen, in dem gegen die Druckachse konkaven Teil der Isotherme, schliessen sich also ganz genau dem schon bekannten konvexen Teil an; obenstehende Formel ist eine gute Bestätigung der früher gefundenen Isothermenformel[1]).

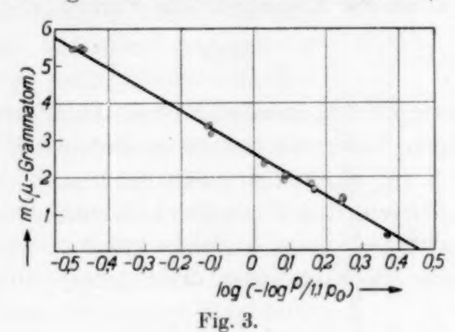


Fig. 3.

Fig. 4.

§ 4. Die Absorption pro Atom.

Es wurde die im Adsorptionsgefäss adsorbierte Jodmenge bestimmt; bei $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}855$ wurden 14·0 Mikrogrammatome Jod gefunden. Mit Hilfe der Isotherme können wir nun die adsorbierte Jodmenge bei jedem $\frac{p}{p_0}$, wo die Lichtabsorption gemessen wurde, berechnen.

Das CaF_2, an dessen grossen Oberfläche diese Mengen m adsorbiert sind, ist auf einer Glasoberfläche von 190 cm² ausgebreitet. Bei den Messungen passiert das Licht zweimal die Ballonwand, und zwar wird diese nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von ungefähr

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931.

45° getroffen, da sich sonst das Fadensystem im Lichtweg befinden würde. In einem Lichtbündel von 1 cm² Querschnitt befinden sich also $\frac{m}{190} 2\sqrt{2} = m'$ Mikrogrammatome Jod. Die obengenannte Absorptionskonstante K ist die Konstante der Formel:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-K}.$$

Um die Absorptionskonstante für ein Atom pro Quadratzentimeter zu berechnen, haben wir nur die gefundenen K-Werte durch m' und durch $10^{-6} N$ (N = LOSCHMIDTsche Zahl) zu dividieren, und mit 2·303 zu multiplizieren, damit wir die Absorptionskonstante auf das natürliche Logarithmensystem beziehen können. Die so ermittelten K'-Werte sind also die Konstanten der Formel:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-K' \cdot m' \cdot 10^{-6} N},$$

worin m' die Anzahl Mikrogrammatome ist, die sich in einem Lichtbündel von 1 cm² Querschnitt befindet. Die Dimension der Konstante K' ist also Oberfläche durch Masse.

In Tabelle 3 findet man die erhaltenen K'-Werte für die Maxima der Absorptionskurven.

Tabelle 3.

$\frac{p}{p_0}$	m (μgAtom)	$\frac{m}{m_0}$	$m' \cdot 100$ (μgAtom)	1° Maximum			2° Maximum			Abstand d. Maxima in Volt
				λ_{max} (mμ)	K	$K' \cdot 10^{18}$	λ_{max} (mμ)	K	$K' \cdot 10^{18}$	
0·773	12·5	0·69	18·6	340	0·608	12·4	293	0·636	13·0	0·58
0·125	4·7	0·26	7·0	350	0·304	16·5	284	0·323	17·6	0·82
0·0403	2·9	0·16	4·3	348	0·244	21·6	283_5	0·269	23·8	0·80
0·0118	1·6	0·09	2·4	346	0·205	32·5	284	0·220	34·8	0·78
$0·0017_5$	0·09	0·005	0·13	343	0·148	433	283_5	0·173	506	0·75

In der dritten Spalte dieser Tabelle sind die Besetzungswerte $\frac{m}{m_0}$ angegeben; sie werden berechnet indem zuerst mit Hilfe der Isothermenformel die maximale Menge m_0 ermittelt wird. In Fig. 5 findet man K' als Funktion der Wellenlänge aufgetragen; die Kurve für den Besetzungsgrad 0·005 wurde nicht in die Figur eingezeichnet.

Man sieht also, dass die ersten adsorbierten Jodmoleküle das Licht viel stärker absorbieren als die bei höheren relativen Drucken hinzukommenden. Wie gross der Unterschied ist wird erst recht deutlich,

wenn man bedenkt, dass schon bei dem Besetzungsgrad 0·005 eine Superposition vorliegt. Die bei der Temperatur −83° C des Jodgefässes gemessene Absorptionskurve kann nicht in obenstehender Weise ausgewertet werden, weil uns der Besetzungsgrad und der relative Druck nicht bekannt sind. Voraussichtlich ist dabei bedeutend weniger als Eintausendstel der Adsorptionsstellen besetzt, und K' beträgt in den Maxima mehr als $1000 \cdot 10^{-18}$. Andererseits sieht man aus den bei den Besetzungsgraden 0·26 und 0·69 gemessenen Werten, dass die in diesem Gebiet hinzukommenden Jodmoleküle ($\Delta m = 12{\cdot}5 - 4{\cdot}7 = 7{\cdot}8$ Mikrogrammatom) eine Erhöhung des K-Wertes im zweiten Maximum von 0·31 hervorrufen. Daraus berechnet sich, dass diese Moleküle im Mittel einen K'-Wert von $4{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ besitzen.

Man kann also sagen, dass die ersten adsorbierten Jodmoleküle eine mehr als 100mal stärkere Absorption aufweisen als die zuletzt adsorbierten.

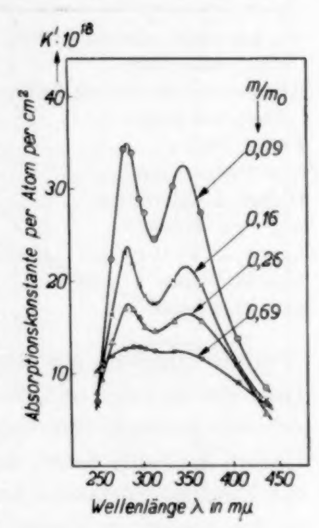


Fig. 5.

§ 5. Lichtabsorption von Jod in anderen Zuständen.

Die obengebrauchte Formel

$$\frac{I}{I_0} = e^{-K' \cdot m' \cdot 10^{-6} \cdot N}$$

ist besonders geeignet um die Lichtabsorption in verschiedenen Aggregatszuständen zu vergleichen.

In Tabelle 4 (vgl. auch Fig. 6) sind für verschiedene Zustände des Jods die Farbe, die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die K'-Werte angegeben. Die letzten Werte, die hier auch wieder die Absorptionskonstante pro Atom pro Quadratzentimeter darstellen, sind aus den Literaturangaben berechnet worden und können direkt mit den anderen verglichen werden.

Die Absorption eines Jodmoleküls ist also sehr stark von dem Bindungszustand abhängig, indem die an den meist aktiven Stellen des CaF_2 adsorbierten Moleküle eine 10000mal stärkere Absorption zeigen als die in Wasser gelösten Moleküle.

Tabelle 4.

Zustand des Jods	Farbe	Lage der kontinuierlichen Maxima ($m\mu$)	$K' \cdot 10^{18}$ im zweiten Maximum
An den meist aktiven Stellen des CaF_2 adsorbiert	farblos	$<$ 340 und 284	$>$ 1000
An den weniger aktiven Stellen des CaF_2 adsorbiert	braun	350 „ 284	$<$ 5
Festes Jod	dunkelrot	435 „ 358[1]	19·8[2]
Gasförmiges Jod	violett	732[3] und 500	1·7[4]
Gelöst in Chloroform	„	~ 520[5] [6]	1·6[6]
„ „ Wasser[7]	gelbbraun	465 und 285	0·12
„ „ KJ[7]	braun	360 „ 290	15
CsJ_3 in Wasser[7]	„	352 „ 290	5·2
CsJ_3 in Alkohol[7]	„	360 „ 290	76

Mit Hinsicht auf die Form der Lichtabsorptionskurve, auf die Lage der Maxima und die Absolutwerte der Absorption ist eine weitgehende Analogie vorhanden zwischen den Spektren des an CaF_2 adsorbierten Jods und denen der Polyjodide. Nun ist auch in beiden Fällen der Bindungszustand sehr analog, indem bei der Adsorption das Jod an den negativen Fluorionen der Salzschicht, bei den Polyjodiden an den negativen Jodionen der Jodide gebunden ist. Auch wenn Jod an Bromionen gebunden ist, wie in $CsBrJ_2$, ist das Spektrum wieder sehr analog, die Maxima liegen bei 358 und 290 $m\mu$. Es sind also auch bei uns Moleküle adsorbiert und nicht Atome.

Nicht in allen adsorbierten Zuständen des Jods ist das Absorptionsspektrum so stark gegenüber dem des gasförmigen verschoben als bei CaF_2. Kürzlich wurde von Chilton und Rabinowitsch[8]) das Spektrum des an Chabasit adsorbierten Jods gemessen, wobei sie ebenfalls zwei Maxima gefunden haben bei 495 bis 500 $m\mu$ und 435 bis 440 $m\mu$.

---

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **48**, 392. 1928. [2]) Berechnet aus den Werten von W. Meier, Ann. Physik **31**, 1017. 1910. [3]) W. G. Brown, Physic. Rev. **38**, 1187. 1931. [4]) Berechnet aus den Werten bei $t = 48^\circ$ C und $d = 2{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$ von K. Vogt und J. Koenigsberger, Z. Physik **13**, 292. 1923. [5]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, Akad. Amsterdam Versl. **29**, 573. 1920. [6]) F. H. Getman, J. Am. chem. Soc. **50**, 2883. 1928. [7]) F. L. Gilbert, R. R. Goldstein und T. M. Lowry, J. chem. Soc. London **1931**, 1092. [8]) D. Chilton und E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 107. 1932.

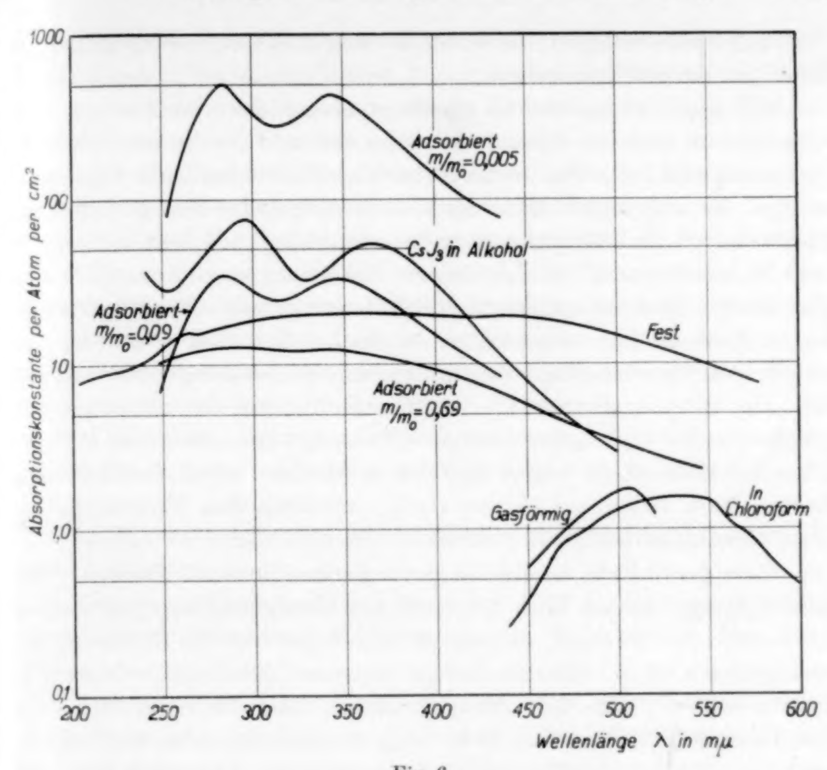


Fig. 6.

§ 6. Diskussion.

Eine Rot- oder Violettverschiebung eines Spektrums durch Bindung wird von dem Unterschied zwischen der Bindungsenergie der unangeregten Molekel und der Bindungsenergie der angeregten Molekel bedingt[1]), wobei der Abstand der letzteren Molekel zur Bindungsstelle gleich ist dem der unangeregten Molekel zu dieser Stelle:

$$h\nu = \Delta E + Q_A - Q'_{A'},$$

ΔE ist die Energiedifferenz der angeregten und unangeregten Molekel A' im freien gasförmigen Zustand; Q_A ist die Bindungsenergie im unangeregten Zustand, während $Q'_{A'}$ die Bindungsenergie der angeregten Molekel A' vorstellt, wobei A' sich nicht in ihrer eigenen Gleichgewichtslage zur Bindungsstelle befindet, sondern dem Franck-Condon-Prinzip gemäss in demselben Abstand als die unangeregte Molekel A[1]).

---

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 49. 1932.

Wenn A mehratomig ist, bleibt im Elementarakt auch die gegenseitige Lage der Atome beibehalten.

Wenn $Q'_{A'}$ kleiner ist als Q_A, liegt eine Violettverschiebung vor. Offenbar ist dies bei dem adsorbierten Jod und Jod in den Trijodidmolekülen der Fall. Dies bedeutet noch nicht, dass auch die Bindungsenergie des angeregten Moleküls in seiner eigenen Gleichgewichtslage kleiner ist als die Bindungsenergie des unangeregten Moleküls. CHILTON und RABINOWITSCH, die sich unserer Erklärung anschliessen, betonen mit Recht, dass das angeregte Molekül eine grössere Bindungsenergie haben kann als das unangeregte, zu gleicher Zeit aber grösser ist und in der Gleichgewichtslage also weiter von der Bindungsstelle entfernt ist. Die Bindungsenergie $Q'_{A'}$ in dem dichter bei der Bindungsstelle gelegenen, der Gleichgewichtslage des unangeregten Moleküls entsprechenden Abstand, ist wegen dem steilen Abstossungsast der Potentialkurve schon bedeutend kleiner als Q_A, wodurch eine Violettverschiebung der Lichtabsorption eintritt.

Eine gesonderte Betrachtung verdienen die zwei Maxima. Wie schon gesagt, finden auch CHILTON und RABINOWITSCH bei Jod an Chabasit zwei Maxima, die sie versuchsweise auf die Existenz von wenigstens zwei verschieden fest gebundenen Sorbatschichten zurückführen wollen. Die von uns gefundenen zwei Maxima, die auch bei Besetzungsdichten von etwa $1^0/_{00}$ unverändert erhalten bleiben, und die auch bei den Trijodiden genau so vorhanden sind (siehe die Kurven in Fig. 6) können nur demselben Jodmolekül zugeschrieben werden.

Der Energieabstand beider Maxima beträgt, wie man in Tabelle 3 sieht, etwa 0·8 Volt. Hierdurch wird die Frage aufgeworfen, ob dieser Energiebetrag mit dem Energieunterschied des Jodatoms in dem angeregten $2\,P_{1/2}$-Zustand und dem normalen $2\,P_{3/2}$-Zustand zusammenhängt.

Alkalijodide[1]) haben ebenfalls zwei diesem Abstand entsprechende Maxima; bei Lichtabsorption in diesen Maxima findet ein Elektronensprung vom Anion nach dem Kation statt, und die erhaltenen Atome fahren auseinander; in dem längstwelligen Band sind beide Atome unangeregt, in dem zweiten Band befindet sich dabei das Jod in dem metastabilen angeregten Zustand.

---

[1]) J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, Z. Physik **43**, 155. 1927. R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57**, 145. 1930.

Auch wässerige Lösungen von Jodiden[1]) zeigen zwei entsprechende Banden; im langwelligsten Maximum springt hierbei das Elektron vom Jodion nach einem an diesem Jodion gebundenen Wassermolekül, wodurch im Elementarakt ein normales Jodatom, ein Hydroxylion und ein Wasserstoffatom entstehen; im zweiten Maximum befindet sich das Jodatom wieder im angeregten Zustand.

Sobald aber das Jod nicht als Ion, sondern wie im J_2, als Atom gebunden ist, kann kein Elektronensprung stattfinden, wobei es von Ion zu Atom wird. Der bekannte bei etwa 500 mμ liegende kontinuierliche Absorptionsband des Jods im gasförmigen oder im violett gelösten Zustand entspricht denn auch einem direkten Zerfall des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Jodatom[2]).

Ein Maximum, wobei beide Jodatome im angeregten Zustand abdissoziieren und das also etwa 0·9 Volt weiter nach Violett liegen würde, ist nicht bekannt.

Von Brown wurde aber gefunden, dass doch das Atommolekül J_2 durch Lichtabsorption in zwei normale Atome zerfallen kann[3]); er fand eine kontinuierliche Absorption bei 7320 Å, also um 0·8 Volt gegenüber der bekannten Konvergenzstelle 4995 Å nach Rot verschoben.

Man könnte nun daran denken, dass das erste Maximum des adsorbierten Jods (und des Jods im J_3'-Ion) dem von Brown gefundenen Maximum entspricht, wobei durch den oben erwähnten Unterschied in Bindungsenergien die spektrale Lage um etwa 1·9 Volt nach Violett verschoben ist. Das zweite Maximum würde dann der normalen bei 4995 Å liegenden Konvergenzstelle entsprechen und ist ebenfalls etwa 1·9 Volt nach Violett verschoben.

Nun ist zwar das von Brown gefundene Maximum sehr schwach gegenüber dem bei 4995 Å liegenden Maximum, während im adsorbierten Zustand beide Maxima fast dieselbe Höhe haben. Der Elementarakt, welcher zu normalen Atomen führt, würde dann durch die Adsorption viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen haben. Wo wir aber gesehen haben, dass auch das zweite Maximum im adsorbierten Zustand eine ungefähr 1000mal grössere Wahrscheinlichkeit des Elementarakts aufweist als bei der Lichtabsorption des Jods im Gaszustand, scheint uns dies durchaus möglich.

[1]) J. Franck und G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 22. 1928. J. Franck und F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250. [2]) J. Franck, Z. physikal. Ch. **120**, 144. 1926. [3]) W. C. Brown, Physic. Rev. **38**, 1187. 1931.

Eine andere Möglichkeit ist folgende. Es könnte sein, dass durch die starke Polarisation die adsorbierten Jodmoleküle einigermassen in ein Ionenmolekül übergegangen sind, in der Weise, dass vom $J^{\cdot}J'$ der positive Teil direkt an den Fluorionen der CaF_2-Oberfläche, bzw. an den J'-Ionen der Polyjodide gebunden ist[1]). Im ersten Absorptionsmaximum würde dann im Elementarakt das Elektron von J' nach $J^{\cdot}$ springen, wobei Spaltung in normale Atome folgen kann.

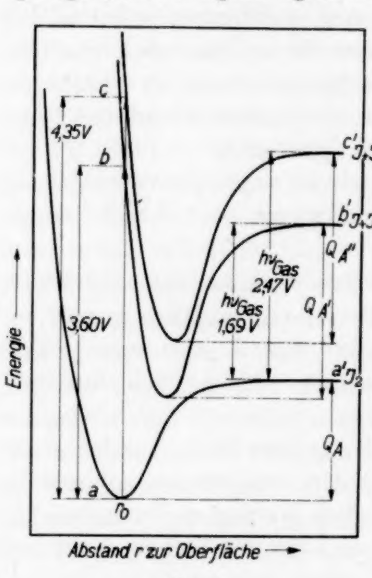


Fig 7.

Bei beiden Erklärungsmöglichkeiten sind die Spaltungsprodukte im ersten Maximum normale Atome, im zweiten ein normales Jodatom und ein angeregtes. Ob nun auch eine Desorption vorliegt oder ob die Atome adsorbiert bleiben, hängt von der relativen Lage der Potentialkurven ab. In Fig. 7 sind die möglichen Verhältnisse schematisch angegeben. Hierin entsprechen die Übergänge von a' nach b' bzw. c' den Absorptionsmaxima des gasförmigen Jods bei 7320 bzw. 4995 Å. Die Übergänge von a nach b und c rufen die zwei Absorptionsmaxima des an CaF_2 adsorbierten Jods hervor. So wie es hier gezeichnet ist liegen b bzw. c höher als b' bzw. c', so dass Desorption folgt. Wie man direkt aus der Figur ablesen kann, ist dies der Fall, wenn die Adsorptionsenergie des Jodmoleküls Q_A kleiner ist als etwa 1·9 Volt. Wenn dies der Fall ist, kann die Bindungsenergie $Q_{A'}$ des angeregten Moleküls in seinem Gleichgewichtszustand zwar grösser sein als Q_A; die Bindungsenergie aber an Stelle b, also die bestimmende Grösse Q_{A}'', ist negativ.

Eine derartige einfache Behandlung ist **nur** gestattet, wenn das Molekül als ein starres Gebilde betrachtet wird, und sich also der Kernabstand während der Adsorption nicht ändert. Ist dies nicht der Fall, so werden die Verhältnisse komplizierter; im folgenden werden wir einen Versuch machen sie einigermassen darzulegen.

[1]) Eine derartige Anordnung ist zur Systematisierung von GILBERT, GOLDSTEIN und LOWRY schon vorgeschlagen worden.

§ 7. Versuch zu einer räumlichen Darstellung der Verhältnisse.

Um die wahre Bedeutung der Fig. 7 besser verstehen und ihre Beziehung zu den Potentialkurven, die die Bindung der Jodatome zu Molekülen angeben, beleuchten zu können, haben wir in Fig. 8 einen Versuch zu einer räumlichen Darstellung unternommen. Die Potentialkurven 1′, 2′ und 3′ in der Ebene E_1 entsprechen der Figur Browns[1]) und geben die Verhältnisse bei der Lichtabsorption des gasförmigen Jods wieder. Von jedem Punkt der Potentialkurve 1′ aus kann man das Molekül unter Beibehaltung des augenblicklichen Kernabstands sich der adsorbierenden Oberfläche nähern lassen. Tragen wir den Abstand zur Oberfläche in der senkrecht zur Ebene E_1 stehenden Richtung auf und die Energieänderungen des Systems wieder nach oben, so bekommen wir also von jedem Punkte der Kurve 1′ (und auch von 2′ und 3′) aus wieder Potentialkurven, wobei die Ebene E_1 selbst in unendlich grossem Abstand zur Oberfläche gedacht werden muss. Alle diese Kurven bilden zusammen räumliche Flächen, die wir I, II und III nennen wollen.

Wenn man ein normales Jodmolekül, das sich im Zustand a' befindet, sich der Oberfläche nähern lässt, wird im allgemeinen der Kernabstand bei der Adsorption nicht unverändert bleiben; nehmen wir an, dass der Kernabstand sich allmählich vergrössert (wie es die Linie 1‴ angibt), so wird bei der Adsorption z. B. die räumliche Kurve 1 durchlaufen. Die Kurve 1 ist dabei der geometrische Ort aller Minima der parallel zur Ebene E_1 durch Fläche I gemachten Schnittkurven; Punkt a ist sowohl bei Änderung des Kernabstands als des Abstands zur Oberfläche ein Minimum potentieller Energie. In Punkt a befindet sich sozusagen das adsorbierte normale Jodmolekül. Durch Projektion der räumlichen Minimalkurve 1 auf der Ebene E_2 wird Kurve 1″ erhalten. Kurve 1″ ist also keine Kurve der Fläche I.

So muss man sich auch von dem Minimum von 2′ bzw. 3′ ausgehend eine räumliche Minimalkurve denken, die in der Fläche II bzw. III liegend wieder nach einem räumlichen Minimum führt, das die Gleichgewichtslage des adsorbierten angeregten Moleküls angibt; bei der Lichtabsorption spielen diese Minimalpunkte aber keine direkte Rolle.

Da bei dem Elementarakt der Lichtabsorption sowohl der Kernabstand als der Abstand zur Oberfläche unverändert bleiben, gehen

[1]) W. C. Brown, Physic. Rev. **38**, 1187. 1931.

wir von dem im Raume liegenden Punkt a nach den senkrecht darüber liegenden Raumpunkten der Fläche II oder III; wir wollen diese Punkte b und c nennen. Indem wir durch 1 eine senkrecht stehende Zylinderfläche legen und die Schnittkurven dieser Zylinderfläche mit den Flächen II und III auf die Ebene E_2 projizieren, erhalten wir Kurven 2″ und 3″, wobei dann die Punkte b'' und c'' die Projektionen der Punkte b und c sind. Die Kurven 1″, 2″ und 3″ sind nun die Potentialkurven von Fig. 7. 1″ stellt also die Projektion von der

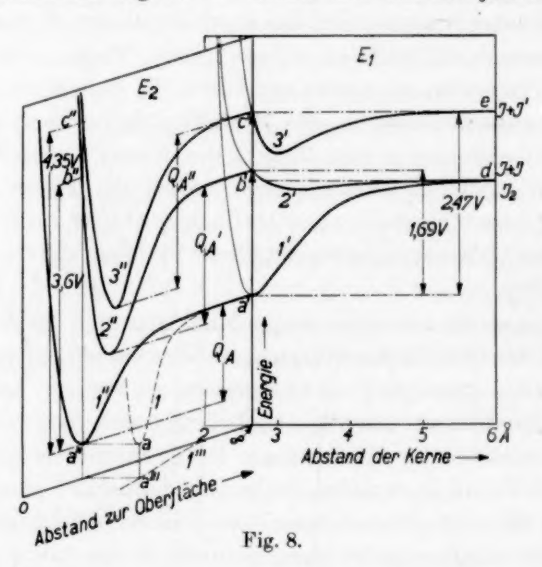


Fig. 8.

räumlichen Minimalkurve 1 vor, die die physikalische Bedeutung hat, dass sie die Energieänderungen des Systems angibt, wenn das Molekül Schwingungen (z. B. thermische) gegen die Oberfläche ausführt.

2″ und 3″ sind Projektionen von obengenannten Schnittkurven der durch 1 gelegten, senkrecht stehenden Zylinderfläche und der Flächen II und III, welche Schnittkurven die physikalische Bedeutung haben, dass sie die Punkte geben, auf die man bei Lichtabsorption von irgendeinem auf 1 gelegenen Punkt aus gelangt. Sie stellen aber keine Gleichgewichtskurven vor, auch haben ihre Minima keine besondere physikalische Bedeutung.

Die Kurven von Fig. 7 geben somit durch ihre vertikalen Abstände die Energieänderungen bei Lichtabsorption an; so entspricht der Sprung von a' nach b' (oder c') auch der Energieänderung bei der

Lichtabsorption von gasförmigem Jod. Der Unterschied zwischen b' und dem Minimum von $2''$ (bzw. c' und dem Minimum von $3''$), der hier und früher[1]) $Q_{A'}$ (bzw. $Q_{A''}$) bezeichnet ist, hat nicht die Bedeutung einer Adsorptionsenergie des angeregten Moleküls in seinem Gleichgewichtszustand; diese Adsorptionsenergie wird durch den Höhenunterschied von dem Minimum der Kurve $2'$ und dem Flächenminimum in Fläche II gegeben und würde nur dann $Q_{A'}$ gleich sein, wenn sich bei Näherung zu der Oberfläche die Kernabstände vom unangeregten und angeregten Molekül vollkommen identisch änderten und überdies die Potentialkurven $1'$ und $2'$ bei der Adsorption unverändert blieben, was sicherlich nicht der Fall ist[2]).

Nach erfolgter Lichtabsorption haben das Molekül und die Oberfläche und auch die Kerne gegeneinander potentielle Energie erhalten und es fangen Schwingungen an. Diese werden durch die Kurven von Fig. 7, also $2''$ und $3''$ von Fig. 8, nicht wiedergegeben, auch nicht von den räumlichen Kurven, deren Projektionen sie sind. Was im Raumpunkt b nach erfolgter Lichtabsorption geschieht, hängt von den Neigungen der Fläche II in diesem Punkt ab. Eventuell brauchen wir bei diesen Schwingungen das räumliche Minimum in Fläche II nicht zu durchlaufen; es brauchen auch keine desorbierte Jodatome zu entstehen, da es möglich ist, dass adsorbierte Jodatome erhalten werden. Ausgehend von den Niveaus d und e kann man sich in einer senkrecht zur Ebene E_1 liegenden Richtung Potentialkurven denken, die die Adsorption von Jodatomen vorstellen. Jodatome werden doch sehr wahrscheinlich auch adsorbiert werden; an Glas ist von Bonhoeffer und Farkas[3]) jedenfalls die Adsorption von Jodatomen beobachtet worden. Es könnte sein, dass man bei der Lichtabsorption der adsorbierten Jodmoleküle nach dem Elementarakt von b oder c aus über die Flächen II bzw. III an die Niveaus von adsorbierten Jodatomen gelangt, so dass keine Verdampfung des Jods aufzutreten braucht; die Jodatome könnten dann eventuell an der Oberfläche wieder rekombinieren.

---

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 49. 1932. Q_A ist aber wohl die Adsorptionsenergie des unangeregten Moleküls in seinem Gleichgewichtszustand.
[2]) Es brauchen dann auch nicht die Kurven $2''$ und $3''$ so tiefe Minima zu zeigen, um anzugeben, dass die angeregten Moleküle möglicherweise stärker adsorbiert werden als das unangeregte, wie es in den Figuren gezeichnet ist; nur die Raumkurven 2 und 3 müssen dies. [3]) K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, Z. physikal. Ch. **132**, 235. 1928.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Lichtabsorption des an CaF_2 adsorbierten Jods bei verschiedenen Besetzungsgraden der Oberfläche lichtelektrisch gemessen.

2. Die Lichtabsorptionskurven sind um so schärfer, je weniger Moleküle adsorbiert sind.

3. Bei kleinen Besetzungsgraden weisen die Lichtabsorptionskurven zwei ausgeprägte Maxima auf bei 283 und 342 mμ; wenn mehr Moleküle adsorbiert werden, superponieren sich darauf weniger ausgeprägte und etwas nach Rot verschobene Kurven, wodurch besonders das langwellige Maximum nach Rot verschoben wird.

4. Dieses ganze Verhalten bestätigt die Auffassung, dass bei der Adsorption zuerst die aktivsten Stellen der Oberfläche besetzt werden, darauf die weniger aktiven usw.

5. Es wird die Adsorptionsisotherme nach sehr kleinen relativen Drucken hin bestimmt, wobei eine sehr gute Verbindung mit den früher ermittelten Kurven erhalten wird und wobei die Isothermenformel ihre Gültigkeit beibehält.

6. Es stellte sich heraus, dass die ersten, an den aktivsten Stellen adsorbierten Moleküle eine viel stärkere Lichtabsorption aufweisen als die später hinzutretenden.

7. Um die Werte untereinander und mit der Lichtabsorption von Jod in anderen Zuständen vergleichen zu können, wurde die Absorptionskonstante pro Atom pro Quadratzentimeter berechnet (K').

8. Dieser K'-Wert kann sehr verschieden gross sein; er ist am kleinsten bei in Wasser gelöstem Jod ($0{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$), am grössten bei den ersten an CaF_2 adsorbierten Jodmolekülen ($> 1000 \cdot 10^{-18}$).

9. Besonders die Spektren der Trijodide haben sehr viel Ähnlichkeit mit den von uns erhaltenen Kurven.

10. Es wird die Bedeutung der zwei Maxima diskutiert und ihr möglicher Zusammenhang mit den zwei für gasförmiges Jod bekannten kontinuierlichen Adsorptionsbanden besprochen.

11. Es werden Potentialkurven angegeben um den Zusammenhang dieser Spektren näher zu präzisieren.

12. Um allen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wird ein Versuch zu einer räumlichen Darstellung mittels Potentialflächen unternommen.

Eindhoven, Dezember 1932.

Über die heterogene Katalyse der Parawasserstoffumwandlung.

Von

K. F. Bonhoeffer, A. Farkas und K. W. Rummel.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 2. 33.)

Es wird gezeigt, dass die heterogene katalytische Parawasserstoffumwandlung bei tiefen Temperaturen nach einem anderen Mechanismus erfolgt als bei hohen. Bei der Tieftemperaturkatalyse findet monomolekulare Umwandlung eines H_2-Moleküls statt, bei der Hochtemperaturkatalyse erfolgt die Umwandlung wahrscheinlich über atomare Adsorption.

Im folgenden soll zusammenfassend über die Ergebnisse von Versuchen berichtet werden, die von uns in den letzten 2 Jahren zur Aufklärung des Mechanismus der katalytischen Umwandlung von Para- und Orthowasserstoff an festen Grenzflächen durchgeführt wurden. Die Versuche beziehen sich auf die verschiedensten Materialien: Auf Metalle in Form von Drähten (*Pt*, *W*, *Ni*, *Fe*), von Pulver (*Pt*, *Ni*, *Cu*) und von Kondensaten aus der Gasphase (*Ni*), auf Quarz, Glas, Salze (*NaCl*, *KJ*) und auf Adsorptionskohlen verschiedener Herkunft [Holzkohle, Kokosnusskohle gereinigt (Aschegehalt 0·02 %, Präparat von Magnus) und ungereinigt, reinste Zuckerkohle (Präparat von Frumkin[1]))]. Diese Materialien sind im grossen Temperatur- und Druckintervall[2]) untersucht worden (z. B. Kohle von $-210°$ bis $+500°$ und von 10^{-3} mm bis 760 mm *Hg* Druck). Dabei zeigte sich, dass alle oben genannten Stoffe bei geeigneter Vorbehandlung die Umwandlung katalysieren können, und dass sogar in auffälliger Weise manche Einzelheiten des katalytischen Verhaltens übereinstimmen.

Experimentelle Ergebnisse.

Bereits in der ersten Veröffentlichung über die beiden Wasserstoffmodifikationen wurden Mitteilungen über die katalytische Wirksamkeit verschiedener Stoffe gemacht. Diese beziehen sich auf die käuflichen Stoffe in unvorbehandeltem Zustand und geben auch nach

[1]) Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn A. Frumkin und Herrn A. Magnus für die freundliche Überlassung der Präparate danken. [2]) Die Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Parawasserstoffkonzentration wurde für die Bestimmungen bei niedrigen Drucken modifiziert.

unseren jetzigen Erfahrungen ein richtiges Bild von deren Verhalten. Es zeigt sich z. B. dort eine sehr viel grössere katalytische Wirksamkeit von *Pt*-Mohr, verglichen mit der von gewöhnlichem Nickelpulver. Bringt man jedoch Nickel und Platin durch geeignete Vorbehandlung in vergleichbare Zustände, wobei die Entfernung des Sauerstoffs ein wesentliches Erfordernis ist, so verschwindet der vorher grosse Unterschied.

Eine der auffallendsten Eigentümlichkeiten der Parawasserstoffkatalyse schien darin zu bestehen, dass einige Stoffe bei hohen Temperaturen besser zu katalysieren schienen als bei tiefen, andere aber sich umgekehrt verhielten. Leitet man z. B. bei Atmosphärendruck durch ein Rohr, das etwa 10 g Adsorptionskohle enthält, einen Strom von etwa 1 cm³ gewöhnlichem H_2 pro Sekunde, so tritt bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch vollkommene Gleichgewichtseinstellung Para—Ortho ein, während unter denselben Strömungsbedingungen beim Durchleiten von parawasserstoffreichen Gemischen bei Zimmertemperatur praktisch keine Umwandlung erfolgt. Umgekehrt verhält sich Platinmohr, welcher bei Zimmertemperatur momentan katalysiert, dagegen bei flüssiger Luft praktisch unwirksam wird. Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass nicht etwa ein positiver Temperaturkoeffizient der Katalyse für bestimmte Katalysatorgruppen (z. B. Metalle) charakteristisch ist und ein negativer Temperaturkoeffizient für eine andere Gruppe (z. B. Kohle). Vielmehr können sowohl bei Kohle als auch bei Metallen und Salzen positive wie negative Temperaturkoeffizienten, je nach dem untersuchten Temperaturgebiet beobachtet werden, wobei die spezielle Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators (Herstellungsweise) ein Rolle spielt. Im allgemeinen Falle sind am selben Material sowohl positive wie negative Temperaturkoeffizienten zu finden: Oberhalb Zimmertemperatur wird allerdings stets ein positiver Temperaturkoeffizient gefunden, der negative ist auf das Gebiet tiefer Temperaturen beschränkt.

Der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit und des Temperaturkoeffizienten einer heterogenen Katalyse ist bekanntlich einer näheren Erläuterung bedürftig. Unter Reaktionsgeschwindigkeit wollen wir im folgenden die Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit verstehen. Je nachdem, ob wir auf die Konzentration in der Gasphase (Mol pro Liter) oder in der Adsorptionsschicht (Mol pro Einheit der Katalysatoroberfläche) beziehen, werden wir schlechthin von Reaktionsgeschwindigkeit oder von der Reaktionsgeschwindigkeit in der Adsorptionsschicht sprechen. Demgemäss müssen wir zwei Temperaturkoeffi-

zienten unterscheiden. Da der Zeitverlauf der Reaktion sich in allen bisher beobachteten Fällen durch die Gleichung

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty) e^{-kt}$$

darstellen lässt (p_t, p_0 und p_∞ = die Parawasserstoffkonzentration zur Zeit t, zu Beginn und im Gleichgewicht) so können wir die „Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung" $\tau = \frac{\ln 2}{k}$ zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen. Aus der Druckabhängigkeit

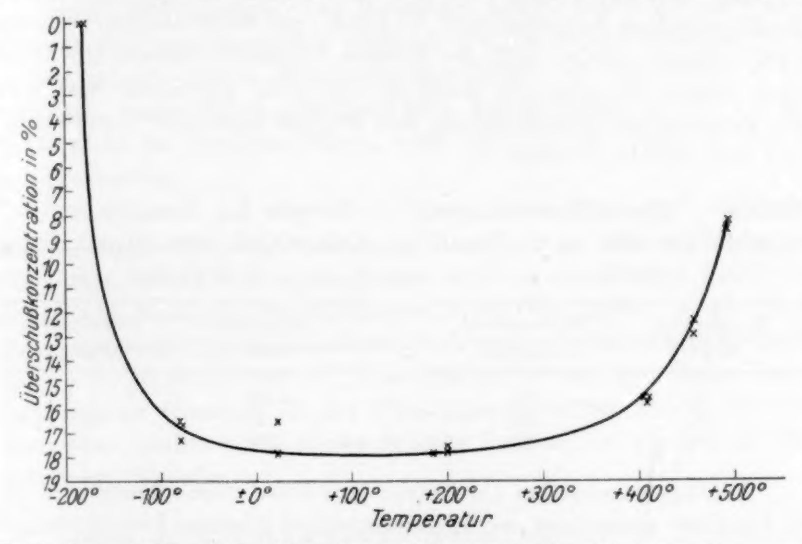


Fig. 1. Umwandlung an 7 g Zuckerkohle (Präparat Frumkin) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm³/Minute.

der Halbwertszeit kann man auf die (scheinbare) Ordnung schliessen. Bei der Diskussion der Versuche ist es wesentlich, zu unterscheiden, ob der Hauptteil des Wasserstoffs im Gasraum oder in der Adsorptionsschicht sich befindet. Letzteres ist nur an der grossoberflächigen Kohle bei tiefen Temperaturen der Fall, und auch hier nur, wenn man an Stelle der Strömungsmethode eine stationäre Methode verwendet. In den folgenden Tabellen ist die Temperaturabhängigkeit für Kohle, *Ni*-Kondensat, *Cu*-Pulver und *NaCl* dargestellt.

Die in der Fig. 1 dargestellten Versuchsergebnisse sind an Zuckerkohle nach der Strömungsmethode gewonnen. Bei tiefen Temperaturen war das Ausgangsgas gewöhnlicher Wasserstoff, bei hohen 44 %iger Parawasserstoff. An Stelle der Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung

ist als Ordinate die Abweichung der Konzentration des austretenden Gases vom Gleichgewicht eingetragen, wobei die Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert wurde. Findet man z. B. bei einer Katalysatortemperatur von 450° an Stelle der Gleichgewichtskonzentration von 25% Para-H_2 eine Konzentration von 38%, so ist also in der Figur 13% eingezeichnet. Auf die Berechnung der Halbwertszeit wurde wegen der unbekannten Kontaktdauer hier verzichtet.

Das Nickelkondensat wurde in der Weise erzeugt, dass ein im Reaktionsgefäss ausgespannter *Ni*-Draht im Hochvakuum auf etwa 1200° erhitzt wurde. Auf der inneren Glaswand bildete sich dann nach einigen Minuten ein Beschlag, der zwar unsichtbar war, aber die Parawasserstoffumwandlung mit bequem messbarer Geschwindigkeit katalysierte (Tabelle 1).

Tabelle 1. Nickelkondensat. Gefässinhalt 400 cm³. Druck 0·004 mm.

Temperatur Grad	Halbwertszeit Sekunden
20	30
− 80	54
− 183	12

Tabelle 2. Kupferpulver. Gefässinhalt etwa 50 cm³. Druck 0·03 mm.

Temperatur Grad	Halbwertszeit Sekunden
− 183	9
20	4200
260	300

Ähnliches wurde bei *Cu*-Pulver (aus Oxyd durch Reduktion mit H_2 bei 350°) beobachtet, wo die Reaktion bei flüssiger Luft in weniger als 1 Minute vollständig verlief, während sie bei Zimmertemperatur in derselben Zeit nicht merklich erfolgte (siehe Tabelle 2).

Der Kochsalzkatalysator wurde durch mehrfaches Umsublimieren von einigen Gramm Kochsalz in einem Quarzgefäss im Hochvakuum

Tabelle 3. *NaCl*. Gefässinhalt etwa 50 cm³. Druck 0·02 mm.

Temperatur Grad	Halbwertszeit Sekunden
− 183	10800
− 80	36000
20	> 50000
146	1050
180	660
205	348
246	192
300	66
340	42

hergestellt. Die Verhältnisse werden quantitativ noch weiter verfolgt. Qualitativ ergab sich das in Tabelle 3 dargestellte Verhalten[1]).

KJ verhielt sich qualitativ ähnlich wie *NaCl*. Alle diese Katalysatoren zeigen also ein Minimum der Wirksamkeit bei mittleren Temperaturen.

Die Versuche mit elektrisch geheizten Drähten gaben stets positive Temperaturkoeffizienten. Sie bezogen sich meist auf Temperaturen von etwa -80° aufwärts. Die Messungen bei niedrigen Temperaturen konnten aus experimentellen Gründen (zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit infolge kleiner Katalysatoroberfläche und Schwierigkeit den eventuell vorhandenen gleichsinnigen katalytischen Effekt an der Gefässwand zu berücksichtigen) noch nicht völlig eindeutig durchgeführt werden.

Die Ursache des negativen Temperaturkoeffizienten bei tiefen Temperaturen wird durch statische Versuche an Adsorptionskohlen aufgeklärt. Die Kohle unterscheidet sich von den übrigen bisher besprochenen Katalysatoren durch ihre grosse Oberfläche, die, wie schon angedeutet, zur Folge hat, dass bei tiefen Temperaturen praktisch aller H_2 an der Kohle absorbiert ist. Dies ermöglicht eine kinetische Untersuchung der Reaktion in der Phasengrenze selbst, indem man im Laufe der Reaktion aus dieser Schicht Proben von H_2 zur Analyse entnimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Kokosnusskohle gereinigt. Druck 760 mm.

Temperatur Grad	Halbwertszeit Minuten
—167	21
—183	20
—210	19

Wie man sieht, ist hier die Halbwertszeit bei tiefen Temperaturen temperaturunabhängig. Der negative Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit, der bei den Strömungsversuchen herauskommt, ist also, wie von vornherein zu vermuten war, durch die verringerte Adsorption mit steigender Temperatur erklärt. Die Reaktion in der Adsorptionsschicht ist temperaturunabhängig.

---

[1]) Bei diesen Versuchen hat uns Herr E. Fajans freundlichst geholfen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Bei allen Katalysatoren und in jedem Temperaturgebiet wird die Reaktionsordnung zwischen Null und Eins gefunden[1]). Nur an Kohle bei tiefen Temperaturen ergab sich die Ordnung im Druckgebiet zwischen einigen Millimetern bis Atmosphärendruck zu genau Eins[2]) (Tabelle 5).

Tabelle 5.
Zuckerkohle, aschefrei von Frumkin. Temperatur −183°.

Druck mm	Halbwertszeit Sekunden
7	1140
60	1200
102	1170
170	1260
760	1200

Die Katalyse wird durch Gase, die von den Kontaktstoffen adsorbiert werden, beeinflusst. Am besten untersucht ist das Verhalten von Sauerstoff. Im allgemeinen wirkt er hemmend, z. B. bei den Metallen (Ni, W, Fe) und bei Salzen ($NaCl$). Bei Metallen (Ni, W, Fe) tritt unter Umständen völlige Vergiftung ein. Z. B. betrug bei einem Ni-Kondensat (Temperatur 15°, Druck 0·004 mm.) die Halbwertszeit 10 Minuten; Zusatz von einigen Tausendstel Millimeter O_2, setzte die Halbwertszeit auf 400 Minuten herauf.

Bei Kochsalz tritt eine Herabsetzung des Umsatzes auf etwa ein Fünftel ein. Ähnliche Wirkung findet man, wenn man die Sauerstoffadsorption an Kohle bei Temperaturen oberhalb −80° erfolgen lässt und dann die Katalyse bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Dagegen tritt eine völlige Umkehr des Verhaltens ein, wenn die Adsorption vorher bei −183° erfolgt; es wird dann eine grosse Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung beobachtet (Tabelle 6).

[1]) Die bei der katalytischen Parawasserstoffumwandlung an elektrisch geheizten Ni-Drähten gefundene Diskontinuität in der Temperatur- und Druckunabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beruht nicht, wie ursprünglich angenommen, auf einer diskontinuierlichen Bildung bzw. Zersetzung einer oberflächlichen Hydridschicht, vielmehr auf einem von Busch (Ann. Physik **64**, 401. 1921) beobachteten Effekt, der darin besteht, dass unter bestimmten Bedingungen eine gleichmässige Temperaturverteilung längs des Drahtes instabil wird und sich plötzlich am Draht räumlich scharf getrennte Gebiete von ganz verschiedener Temperatur ausbilden (vgl. auch eine demnächst erscheinende Arbeit von H. Rowley und A. Farkas). [2]) Für die Adsorption gilt hier praktisch das Henrysche Gesetz. Bei niedrigeren Drucken treten Abweichungen in der Katalyse auf, die in einer späteren Arbeit beschrieben und diskutiert werden sollen.

Tabelle 6. Umwandlung an einer bei $-183°$ mit O_2 belegten Kohleoberfläche (gemessen bei $-183°$, 760 mm Hg; adsorbierte H_2-Menge 1200 cm³).

Katalysator	Reaktionszeit Minuten	Para-H_2-Konz. Prozent	Halbwertszeit Minuten
1. Zuckerkohle (7 g) ohne Sauerstoffbelegung	15	32·5	27
2. Kohle wie 1. mit 1 cm³ O_2 belegt	16	39·5	7½
3. Dieselbe Kohle mit 15 cm³ O_2 belegt	16	44	<3

Im übrigen ist eine Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung durch Sauerstoffzusatz nur gelegentlich an Pt-Drähten und an Quarzglas festgestellt worden.

Diskussion.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Katalyse ist zu schliessen, dass zwei verschiedene Reaktionsmechanismen der Umwandlung existieren, von denen der eine Mechanismus bei tiefen Temperaturen in Wirksamkeit tritt und für den negativen Temperaturkoeffizienten verantwortlich ist und von denen der andere bei höheren Temperaturen überwiegt und einen positiven Temperaturkoeffizienten hat[1]).

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffadsorption an Metallpulver und Kohle, wie sie in neuerer Zeit festgestellt worden ist[2]), so zeigt sich eine augenfällige qualitative Ähnlichkeit. Wenn man von der Temperatur der flüssigen Luft ausgeht, so findet man zunächst mit steigender Temperatur eine Abnahme der Adsorption. Von einer gewissen Temperatur ab, die von dem Adsorbens abhängt, erfolgt dann aber häufig wieder zunehmende Adsorption.

[1]) EYRING und SHERMAN (J. Am. chem. Soc. **54**, 2661. 1932) weisen in einem Deutungsversuch der Parawasserstoffkatalyse auf die bekannte Tatsache hin, dass ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Kurve bei geeigneten Annahmen auch bei einem einzigen Mechanismus erwartet werden kann. Es ist aber zu betonen, dass sie für ihr diskutiertes Maximum bei Kohle einen experimentell noch nicht verifizierten Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei ganz tiefen Temperaturen annehmen, dagegen das auch von H. S. TAYLOR und A. SHERMAN (Trans. Farad. Soc. **28**, 247. 1932) gefundene, oberhalb 0° wieder einsetzende Ansteigen ausser Betracht lassen. [2]) The Adsorption of Gases by Solids. A General Discussion (Trans. Farad. Soc. **28**, 131 bis 437. 1932).

Dieser Verlauf der Adsorption wird durch Annahme von zwei verschiedenen Adsorptionsarten (VAN DER WAALSsche Adsorption und aktivierte Adsorption) gedeutet, die in verschiedenen Temperaturbereichen in Wirksamkeit treten. Es wird sich im folgenden ergeben, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen den beiden Adsorptionsarten und den beiden Reaktionsmechanismen besteht.

Der Tieftemperaturmechanismus verläuft im Gebiet der VAN DER WAALSschen oder molekularen Adsorption. Er ist an Kohle besonders eingehend untersucht. Dass die Adsorption molekular erfolgt, geht daraus hervor, dass in Wasserstoff, welcher nur kurze Zeit adsorbiert war, sich nicht das Para—Ortho-Gleichgewicht einstellt. Atomare Adsorption führt zwangsläufig zur Gleichgewichtseinstellung. Die Reaktion verläuft, wie oben gezeigt an Kohle in grösserem Druckbereich monomolekular (Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung unabhängig vom Druck) und temperaturunabhängig[1]). Die einfachste Annahme ist die, dass ein adsorbiertes Wasserstoffmolekül ohne mit anderen H_2-Molekülen (oder überhaupt mit Wasserstoff in anderer Form) in irgendeine Wechselwirkung zu treten, spontan von der einen Modifikation in die andere übergeht, unbeeinflusst von der Temperatur. Wir sehen hierin einen analogen Umwandlungsprozess zu der kürzlich von L. FARKAS und SACHSSE[2]) gefundenen interessanten homogenen Katalyse der Parawasserstoffumwandlung an O_2 und anderen paramagnetischen Molekülen. Auch dort ist die Reaktion temperaturunabhängig und bezüglich des Wasserstoffs erster Ordnung. Dass an der Kohleoberfläche magnetische Dipole vorkommen, ist nicht unwahrscheinlich, womit nahegelegt, aber nicht bewiesen ist, dass diese die Ursache der Katalyse sind. Mit Sicherheit möchten wir aber in der grossen Reaktionsbeschleunigung, die Sauerstoff, der bei der Temperatur der

[1]) Genau genommen wurde allerdings nicht die Halbwertszeit einer einseitigen Umwandlung Para—Orthowasserstoff oder umgekehrt gemessen, sondern die oben definierte Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung. Diese ist gleich $\frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$, wenn k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Hin- und Rückreaktion sind. Die gefundene annähernde Temperaturkonstanz von $(k_1 + k_2)$ führt bei Berücksichtigung der Tatsache, dass $k_1 : k_2$ die Gleichgewichtskonstante darstellt und in diesem Temperaturbereich etwas von der Temperatur abhängt, zur Annahme, dass die eine der beiden entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen (die Reaktion Ortho—Para) einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten in der Phasengrenze selbst hat. [2]) L. FARKAS und H. SACHSSE, Ber. Berl. Akad. 1933 (im Druck).

flüssigen Luft adsorbiert worden ist, an Kohleoberflächen hervorruft, denselben magnetischen Effekt sehen, den L. FARKAS im homogenen Gasraum beschreibt. Dieser Sauerstoff, der bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbiert wird, bleibt molekular, während schon bei der Temperatur der festen Kohlensäure der Sauerstoff mit der Kohle abreagiert und dann die Umwandlung hemmt. Die hier bezüglich der Tieftemperaturkatalyse vertretene Auffassung steht im Gegensatz zu der von TAYLOR und SHERMAN und EYRING, nach welcher eine vorangegangene Aktivadsorption des Wasserstoffs für die Katalyse notwendig sein soll. Wir glauben, dass unsere Versuche mit einer solchen Auffassung nicht verträglich sind.

Dagegen ähneln unsere Vorstellungen denen TAYLORS bei den heterogenen Umwandlungen bei hohen Temperaturen. Hier hatten wir[1]) zur Deutung von Versuchen an Metalldrähten als Arbeitshypothese die Annahme vorgeschlagen, dass der Wasserstoff in atomarer Form an der Drahtoberfläche adsorbiert sei. Daraus ergibt sich zwangsläufig ihre katalytische Wirkung, da bei atomarer Adsorption die Unterschiede zwischen Ortho—Parawasserstoff verschwinden. Bei der Desorption rekombinieren Atome, die aus verschiedenen Molekülen stammen[2]). Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist danach gleich der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit[3]). Der Temperaturkoeffizient der Adsorptionsgeschwindigkeit (und somit der Umwandlung) kann zwei Ursachen haben. Mit steigender Temperatur nimmt einerseits die blanke Fläche zu, an der allein Adsorption stattfindet, andererseits kann an der blanken Fläche das Verhältnis der Adsorptionsprozesse zu den Reflexionsprozessen sich verändern. Wir haben letztere Möglichkeit in unseren früheren Mitteilungen als zu hypothetisch nicht ausführlich diskutiert. Vielleicht spielen aber beide Vorgänge in Wirklichkeit eine Rolle.

TAYLOR meint in einer verallgemeinerten Ausdrucksweise, dass für die katalytische Wirkung eine „aktivierte" Adsorption Vorbedingung sei, über deren nähere Natur er sich nicht äussert. Wichtig ist

[1]) K. F. BONHOEFFER und A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1931. **14**, 371. 1931. Trans. Farad. Soc. **28**, 242, 561. 1932. [2]) EYRING und SHERMAN (loc. cit.) wenden sich gegen eine angebliche Auffassung von uns, dass die Umwandlung schon durch die Dissoziation beim Adsorptionsakt und nachfolgende molekulare Desorption eines isolierten Moleküls zustande käme. Wir haben eine solche Auffassung nicht vertreten. [3]) Nach unserer jetzigen Erfahrung kann das nur für den Hochtemperaturmechanismus gelten. Siehe auch dazu A. F. BENTON, Trans. Farad. Soc. **28**, 429. 1932.

ihm, dass diese aktivierte Adsorption als chemische Reaktion eine Aktivierungswärme besitzt. Er stellt sich vor, dass das H_2-Molekül primär molekular adsorbiert wird und einer Zuführung von Aktivierungswärme bedarf, um aus diesem Zustand in den „aktiviert adsorbierten" überzugehen. TAYLOR sieht den Temperaturkoeffizienten der Umwandlung durch diese Aktivierungswärme bedingt. Nimmt man an, dass die Verweilzeit τ im adsorbierten Zustand durch die Gleichung

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{A}{RT}}$$

wiedergegeben ist[1]), wobei τ_0 die Schwingungsdauer des adsorbierten Moleküls gegen das Adsorbens, A die Adsorptionswärme ist, so wird im Falle des molekular adsorbierten H_2 die Verweilzeit von der Grössenordnung einer Schwingungsdauer, und somit ist der Prozess einer molekularen Adsorption (mit nachfolgender Desorption) von einer Reflexion nicht zu unterscheiden. Damit würde die Auffassung von TAYLOR und seiner Schule mit der unserigen identisch, wenn wir für die Temperaturabhängigkeit die oben zu zweit erwähnte Möglichkeit (Änderung des Verhältnisses der Adsorptionsprozesse zu Reflexionsprozessen an der blanken Oberfläche) als ausschlaggebend ansehen.

Zusammenfassung.

1. An Hand neuen experimentellen Materials wird der Mechanismus der katalytischen Para—Orthowasserstoff-Umwandlung diskutiert.

2. Es ergibt sich, dass zwei verschiedene Mechanismen der Katalyse existieren, von denen der eine bei tiefen Temperaturen vorherrscht und für den negativen Temperaturkoeffizienten der Katalyse verantwortlich ist, und von denen der andere erst bei höheren Temperaturen in Wirksamkeit tritt und einen positiven Temperaturkoeffizienten hat.

3. Der Tieftemperaturmechanismus besteht in einer monomolekularen Umwandlung eines isolierten H_2-Moleküls in der Adsorptionsschicht. Der Hochtemperaturmechanismus beruht auf atomarer Adsorption.

4. Sauerstoff wirkt auf die meisten Katalysatoren vergiftend, nur molekular adsorbierter Sauerstoff beschleunigt die Tieftemperaturkatalyse an Kohle. Dieser Effekt steht nach L. FARKAS wahrscheinlich mit dem Paramagnetismus des O_2-Moleküls in Zusammenhang.

---

[1]) Diese Gleichung hat zur Voraussetzung, dass grössenordnungsweise jedes auftreffende Molekül adsorbiert wird. Da dies bei H_2 sicherlich nicht der Fall ist, wird die Verweilzeit grösser sein.

Zur Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht.

Von

N. Fuchs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 2. 33.)

Auf Grund der LANGMUIRschen Adsorptionstheorie wird für den Fall der eindimensionalen (linearen) Adsorption unter Berücksichtigung der zwischen den Molekeln einer monomolekularen Adsorptionsschicht wirkenden Kräfte die Adsorptionsisotherme statistisch abgeleitet und diskutiert.

Im VOLMERschen Modell der Adsorptionsschicht als eines zweidimensionalen Gases mit frei beweglichen Molekeln kann die Berücksichtigung der zwischen ihnen wirkenden Kräfte einfach durch Einführung der VAN DER WAALSschen Korrektur in die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht erreicht werden, worauf zuerst FRUMKIN[1]) hingewiesen hat. Grosse Schwierigkeiten bietet dagegen diese Aufgabe in der LANGMUIRschen Adsorptionstheorie mit der ihr eigenen Lokalisierung der adsorbierten Molekeln an bestimmten Oberflächenpunkten; es liegen meiner Kenntnis nach sogar keine Versuche in dieser Richtung vor. Indessen trifft die VOLMERsche Vorstellung, wenigstens bei tieferen Temperaturen, sicher nicht zu; hier muss die Oberflächenbewegung der adsorbierten Molekeln vielmehr sprunghaft von einem energetischen Tal zum anderen erfolgen, wozu es einer gewissen Aktivierungsenergie bedarf[2]), d. h. wir finden in diesem Falle die lokalisierte Adsorption wieder.

Bedeutend erleichtert wird die erwähnte Aufgabe im Falle einer eindimensionalen (linearen) Adsorption: Hier kann man die Adsorptionsisotherme statistisch ableiten, freilich unter Hinzunahme einiger vereinfachenden Voraussetzungen, und zwar:

1. Die Adsorptionslinie hat die Eigenschaften einer Kristallkante, d. h. sie besteht aus einer sehr grossen Anzahl gleicher und gleich entfernter Adsorptionszentren.

2. Jedes adsorbierte Atom (oder Molekel) besetzt nur ein Zentrum.

---

[1]) FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **116**, 466. 1925. [2]) LENNARD-JONES, Trans. Farad. Soc. **28**, 333. 1932.

3. Es werden nur die zwischen benachbarten Adatomen wirkenden Kräfte berücksichtigt, wobei diese voneinander unabhängig angesehen werden.

4. Das mittlere Schwingungsvolumen eines Adatoms wird in jeder seiner Lage (gleichgültig, ob es isoliert ist oder ein bzw. zwei Nachbaratome besitzt) als gleich gross angesehen.

Es sei bezeichnet mit Z die gesamte Zentrenzahl auf der Adsorptionslinie; mit N die Zahl der besetzten, mit $N' = Z - N$ die Zahl der freien Zentren; mit n_1 die Zahl der isoliert liegenden Adatome; mit n_2 die Zahl der „Zwillinge" usw.; mit n_1' die Zahl der isoliert liegenden freien Zentren; mit n_2' die Zahl der je zwei Zentren enthaltenden „freien Strecken" usw. (so dass $N = \sum i n_i$ und $N' = \sum j n_j'$) mit $L = \sum n_i = \sum n_j'$ die Gesamtzahl der verschiedenen Aggregate; mit ε das Adsorptionspotential pro Adatom; mit φ das Potential der Kräfte zwischen zwei benachbarten Adatomen. Das Potential der gesamten Adsorptionsschicht ist sodann:

$$E = \varepsilon N + \varphi (N - L), \tag{1}$$

weil die Zahl der Bindungen in einem Aggregat um Eins kleiner als die Zahl der Atome ist.

Ist die Atomkonzentration in der Gasphase gleich c, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, dass N bestimmte Zentren besetzt und alle anderen frei sind, durch den folgenden Ausdruck dargestellt:

$$W_N = B (c\omega)^N e^{\frac{E}{kT}}, \tag{2}$$

worin B einen von N unabhängigen Faktor, ω das „mittlere Schwingungsvolumen"[1]) eines Adatoms bezeichnet[2]).

[1]) Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, 4. Kapitel.

[2]) Um die Gleichung (2) zu beweisen, bezeichnen wir mit Φ die Gesamtzahl der Gasatome und teilen das mit Gas gefüllte Volumen V in Y Zellen von der Grösse ω. Dabei dürfen wir voraussetzen, dass $\frac{\Phi}{Y} = \frac{\Phi\omega}{V} = c\omega \ll 1$ und $\frac{N}{\Phi} \ll 1$ sind. Nun ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit W_N, von einem energetischen Exponentialfaktor abgesehen, der Zahl der unterscheidbaren Komplexionen bei der Verteilung von $\Phi - N$ Atomen unter Y Zellen proportional, d. h.

$$W_N \sim \frac{Y!}{(\Phi - N)!\,(Y - \Phi + N)!}\, e^{\frac{E}{kT}}. \tag{3}$$

Oder, der Stirlingschen Gleichung zufolge:

$$\ln W_N = K - (\Phi - N)\left[\ln \Phi + \ln\left(1 - \frac{N}{\Phi}\right)\right] - (Y - \Phi + N)\left[\ln Y + \ln\left(1 - \frac{\Phi - N}{Y}\right)\right] + \frac{E}{kT}.$$

Es gibt nun Θ verschiedene Möglichkeiten, die Verteilung der Adatome zu verwirklichen, welche durch die Zahlen $n_1, n_2, \ldots n'_1, n'_2 \ldots$ bestimmt wird, wobei

$$\Theta = \frac{L!}{\Pi(n_i!)} \cdot \frac{L!}{\Pi(n'_j!)}$$

die Zahl solcher Permutationen zwischen Aggregaten und „freien Strecken“ darstellt, welche zu unterscheidbaren Komplexionen führen. Infolgedessen ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verteilung:

$$W_{nn'} = B\Theta (c\,\omega)^N e^{\frac{E}{kT}}.$$

Wird nun in die Gleichungen (1) und (2) $\frac{Z+N-N'}{2}$ statt N gesetzt und nach der üblichen Methode das Extremum von $W_{nn'}$ gesucht, unter Berücksichtigung der Bedingungen:

$$\sum i\, n_i + \sum j\, n'_j = Z \quad \text{und} \quad \sum n_i = \sum n'_j = L$$

so erhalten wir:

$$\frac{n_i}{L} = (c\,\omega)^{\frac{i}{2}} \exp\left[\left(\frac{\varepsilon+\varphi}{2kT} + \lambda\right) i + \mu - \frac{\varphi}{2kT}\right] = \left(\frac{r}{x}\right)^i s y, \tag{5}$$

$$\frac{n'_j}{L} = (c\,\omega)^{-\frac{j}{2}} \exp\left[\left(-\frac{\varepsilon+\varphi}{2kT} + \lambda\right) j - \mu - \frac{\varphi}{2kT}\right] = \left(\frac{1}{r\,x}\right)^j \frac{s}{y}\cdot \tag{5'}$$

In diesen Gleichungen sind λ und μ LAGRANGEsche Multiplikatoren, r die Abkürzung für $\sqrt{c\,\omega} \exp\left(\frac{\varepsilon+\varphi}{2kT}\right)$; $s = e^{-\frac{\varphi}{2kT}}$; $x = e^{-\lambda}$; $y = e^{\mu}$.

Die Grössen x und y können aus folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$1 = \sum \frac{n_i}{L} = s y \sum \left(\frac{r}{x}\right)^i = s y \frac{\frac{r}{x}}{1 - \frac{r}{x}} \quad \text{oder} \quad \frac{x}{r} - 1 = s y \tag{6}$$

und dementsprechend aus

$$\sum \frac{n'_j}{L} = 1 \qquad x r - 1 = \frac{s}{y}\cdot \tag{6'}$$

Wegen der Kleinheit von $\frac{N}{\Phi}$ und $\frac{\Phi - N}{Y}$ können wir $\ln\left(1 - \frac{N}{\Phi}\right)$ durch $-\frac{N}{\Phi}$ und $\ln\left(1 - \frac{\Phi - N}{Y}\right)$ durch $-\frac{\Phi - N}{Y}$ ersetzen und finden somit:

$$\ln W_N = K' + N \ln \frac{\Phi}{Y} + \left(\frac{2\Phi N}{Y} - \frac{N^2}{Y} - \frac{N^2}{\Phi}\right) + \frac{E}{kT}\cdot$$

Alle von N unabhängigen Glieder werden dabei in K bzw. K' zusammengefasst. Wegen der Kleinheit des eingeklammerten Ausdrucks erhalten wir schliesslich

$$\ln W_N = K' + N \ln \frac{\Phi}{Y} + \frac{E}{kT} = K' + N \ln c\,\omega + \frac{E}{kT}\cdot$$

d. h. die Gleichung (2).

Weiterhin ist:

$$\frac{N}{L} = sy\sum i\left(\frac{r}{x}\right)^i = \frac{sy \cdot \frac{r}{x}}{\left(1-\frac{r}{x}\right)^2} = \frac{1}{1-\frac{r}{x}},$$

und analog

$$\frac{N'}{L} = \frac{1}{1-\frac{1}{rx}}.$$

Folglich:

$$\frac{N}{N'} = \frac{x-\frac{1}{r}}{x+r}.$$

Durch Multiplikation der Gleichungen (6) und (6′) ergibt sich:

$$x^2 - \left(r+\frac{1}{r}\right)x + 1 - s^2 = 0$$

$$2x = r + \frac{1}{r} + \sqrt{\left(r-\frac{1}{r}\right)^2 + 4s^2} \tag{7}$$

$$\frac{N}{N'} = \frac{N}{Z-N} = \frac{r-\frac{1}{r}+\sqrt{\left(r-\frac{1}{r}\right)^2+4s^2}}{\frac{1}{r}-r+\sqrt{\left(r-\frac{1}{r}\right)^2+4s^2}}. \tag{8}$$

Der Ausdruck (8) mit positivem Vorzeichen der Quadratwurzel entspricht dem Maximum, mit negativem dem Minimum von $W_{nn'}$, wie man sich leicht überzeugt, wenn man $c = r = 0$ setzt. Somit stellt die Gleichung (8) die gesuchte Adsorptionsisotherme dar.

Im Falle, dass keine Kräfte zwischen den Adatomen bestehen, d. h. $\varphi = 0$, $s = 1$ ist, geht die Gleichung (8) in die LANGMUIRsche Isotherme über:

$$\frac{N}{Z-N} = r^2 = c\,\omega\, e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{9}$$

Etwas bequemer für die Ausrechnung wird die Gleichung (8) in der Form:

$$2\frac{N}{Z} - 1 = \frac{1}{\pm\sqrt{1+\frac{4s^2r^2}{(r^2-1)^2}}} = \frac{1}{\pm\sqrt{1+\frac{4c\,\omega\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(c\,\omega\exp\left(\frac{\varepsilon+\varphi}{kT}\right)-1\right)^2}}} \tag{10}$$

hier gilt das obere bzw. untere Vorzeichen bei $c\omega \cdot \exp\frac{\varepsilon+\varphi}{kT} > 1$ bzw. < 1.

Aus den erhaltenen Gleichungen lassen sich zunächst folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Der Adsorptionswert $\frac{N}{Z}$ ist eine eindeutige kontinuierliche Funktion der Gasdichte c, wie gross auch ε und φ sein mögen; d. h. es gibt keine „eindimensionale Kondensation".

2. Bei kleinen Adsorptionswerten $\left(c\omega \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon+\varphi}{kT}\right) \ll 1\right)$ sind diese, wie Gleichung (10) zeigt, von den Kräften zwischen den Adatomen unabhängig.

3. Aus Gleichung (7) folgt, dass $x > r$, d. h. nach (6), dass die Zahlen n, n_2, ... eine desto schneller abnehmende geometrische Progression bilden, je kleiner die Gasdichte c ist. Bei grossen positiven

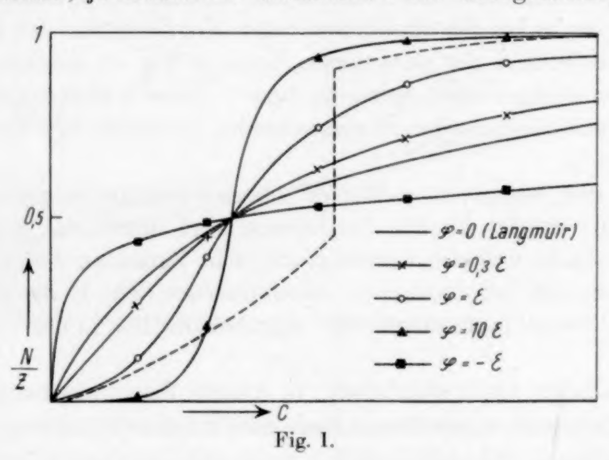


Fig. 1.

Werten von φ, d. h. sehr kleinem ε (z. B. im Falle der Metalldampfadsorption an Glas) ist $\frac{x}{r}$ der Einheit sehr nahe: Hier ist die Existenz von grösseren Atomaggregaten selbst bei sehr kleinen Adsorptionswerten möglich, was für die Keimbildung bei der Oberflächenkondensation der Metalldämpfe von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Eine analytische Diskussion der Gleichung (10) ist sehr umständlich. Für das Nachfolgende kann man sich übrigens auf eine graphische Darstellung beschränken. In Fig. 1 sind die den verschiedenen $\frac{\varphi}{\varepsilon}$-Werten entsprechenden Isothermen aufgetragen. Dabei wird der Anschaulichkeit halber die Summe $\varepsilon + \varphi$ konstant gehalten, so dass $\frac{N}{Z}$ in allen Kurven bei der Gasdichte $c = \frac{1}{\omega} e^{-\frac{\varepsilon+\varphi}{kT}}$ den Wert $\frac{1}{2}$ annimmt. Wie ersichtlich, nehmen im Falle der Anziehungskräfte zwischen den Adatomen ($\varphi > 0$) die Isothermen eine mehr oder weniger ausgeprägte

(für die Adsorption von Wasserdampf an Kohle charakteristische) S-Form an. Bei kleinen φ-Werten ist diese übrigens kaum wahrnehmbar; vielmehr könnte man hier von einer Verlängerung des linearen Stadiums der Adsorption sprechen. Die Kurve für $\varphi = 10\,\varepsilon$, welche die Verhältnisse bei der Adsorption von Metalldämpfen an Glas, Picein usw. schematisch wiedergibt, zeigt anschaulich den Ursprung der sogenannten „kritischen" Erscheinungen bei der Oberflächenkondensation der Metalldämpfe. Die kritische Dichte fällt vermutlich auf den steil aufsteigenden Ast der Isotherme. Man sieht auch, dass es sich dabei eigentlich nicht um einen scharf definierten kritischen Punkt handelt (wie es bei der eindimensionalen Kondensation der Fall wäre, etwa entsprechend der punktierten Linie in Fig. 1), sondern um eine mehr oder weniger enge „kritische Zone". Diese Schlussfolgerung fällt übrigens mit den neuesten experimentellen Befunden in diesem Gebiet zusammen[1]).

Die den negativen φ-Werten (Abstossungskräfte zwischen den Adatomen) entsprechenden Isothermen sind durch das anfängliche, ziemlich starke und das nachfolgende, sehr langsame Anwachsen der Adsorption mit der Gasdichte charakterisiert (Fig. 1, die Kurve für $\varphi = -\varepsilon$). Solche Isothermen trifft man bekanntlich in der Praxis sehr oft an.

Es scheint nicht überflüssig, in diesem Zusammenhang den folgenden Umstand zu erwähnen: Legt man auf der Ordinatenachse statt Adsorptionswert $\frac{N}{Z}$ das Verhältnis $\frac{c}{N/Z}$ auf, so wird die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme bekanntlich durch eine Gerade dargestellt. Behandelt man auf dieselbe Weise die Isotherme (9), beispielsweise für den Fall $\varphi = -0{\cdot}3\,\varepsilon$, so erhält man eine Kurve, die auf einer beträchtlichen Strecke mit einer Geraden verwechselt werden konnte (Fig. 2). Würde man diese irrtümlicherweise für eine LANGMUIRsche Isotherme halten und daraus etwa den Grenzwert der Adsorption berechnen, so würde man nur ungefähr 0·6 des wahren Wertes erhalten. Hierin liegt vielleicht eine der Ursachen dessen, dass sich die nach der LANGMUIRschen Gleichung berechneten Grenzwerte so stark mit der Temperatur und der Natur des Gases ändern.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle hier besprochenen Schlussfolgerungen qualitativ auch im Falle der zweidimensionalen Adsorption zutreffen, wenn diese Vermutung auch vorläufig ohne Beweis bleibt.

[1]) CHARITON, SEMENOW und SCHALNIKOW, Trans. Farad. Soc. 28, 169. 1932.

Zum Schluss sei ausdrücklich auf den Hauptunterschied zwischen den Ergebnissen der hier entwickelten und derjenigen Theorie hingewiesen, die auf dem Gebrauch der zweidimensionalen VAN DER WAALSschen Gleichung fusst[1]) und im Falle der Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten Molekeln ebenfalls zu S-förmigen Adsorptionsisothermen führt. Die erstere schliesst nämlich die Möglichkeit einer zweidimensionalen Kondensation in der Adsorptionsschicht vollständig aus; aus der letzteren folgt dagegen, dass bei genügend tiefer

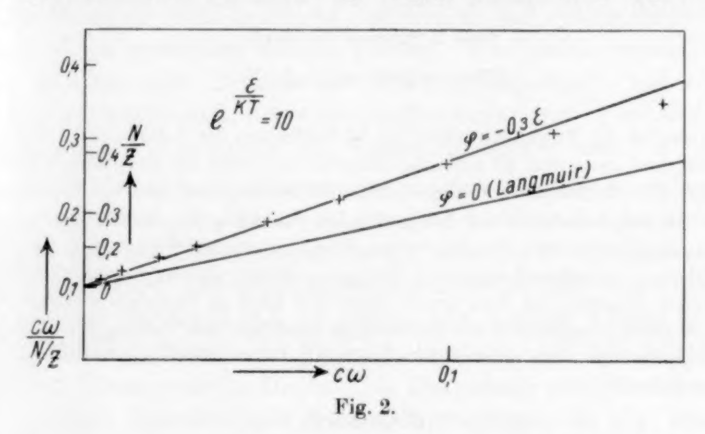


Fig. 2.

Temperatur eine derartige Kondensation unbedingt eintreten muss[2]). Berücksichtigt man nun, dass diese auf der Flüssigkeitsoberfläche tatsächlich stattfindet, also im Falle, wo das VOLMERsche Modell keine Bedenken hervorruft, und dass dagegen bei der Adsorption an festen Körpern noch niemals ein Sprung in der Adsorptionsisotherme beobachtet worden ist, der das Vorhandensein einer zweidimensionalen Kondensation nachweisen würde, so kommt man zu dem Schluss, dass im letzten Falle dem hier benutzten LANGMUIRschen Modell der „lokalisierten" Adsorption der Vorzug zu geben ist.

[1]) MAGNUS, Trans. Farad. Soc. **28**, 386. 1932. Dieser Autor berücksichtigt übrigens nur den Fall der Abstossungskräfte. [2]) SEMENOW, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 473. 1930.

Moskau, KARPOW-Institut für physikalische Chemie.
Januar 1933.

Studien[1]) zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XXV. Das RAMAN-Spektrum einbasischer organischer Säuren.

Von

K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 33.)

Es werden die RAMAN-Spektren von 16 Vertretern der Fettsäuren $R \cdot CO \cdot OH$ mitgeteilt, und zwar von 10 normalen Säuren (Ameisen- bis Decylsäure) und von 6 isomeren Formen; ferner von Mono-, Di-, Trichloressigsäure und von Benzoesäure. Aus der Intensitätsveränderung der Linien bei Änderung der Kettenlänge wird geschlossen, dass die für die normalen Säuren charakteristischen Frequenzen $\Delta\nu = 1650$, 1410, 110 cm^{-1} zu Schwingungen von Gruppen gehören, die nur einmalig im Molekül vorkommen, während die Frequenzen 1450 und 1300 zu Gruppen gehören, deren Zahl im Molekül proportional zur Kettenlänge zunimmt. Die Carbonylfrequenz 1650 zeigt eine schwache, aber deutliche Erniedrigung bei zunehmender Verzweigung der Kette in α-Stellung.

Einleitung.

Einer grösseren materiellen Unterstützung verdanken wir die Möglichkeit, die systematische Untersuchung der Schwingungsspektren organischer Moleküle mit Hilfe des RAMAN-Effekts nun im verstärktem Ausmasse fortzusetzen. Wir haben uns entschlossen, zunächst die grosse Familie der Moleküle mit Carbonylgruppen neu zu bearbeiten. Zwar liegt bereits ein umfangreiches, zum Teil von uns selbst beigestelltes Beobachtungsmaterial vor, doch halten wir es, da fast immer nur im ungefilterten Hg-Licht exponiert wurde, für nicht hinreichend gesichert; so gute Dienste es für die erste Orientierung geleistet hat, so notwendig ist doch für die angestrebte nähere Analyse der Schwingungsspektren eine grössere Verlässlichkeit und bessere Vergleichbarkeit des zugrunde zu legenden Zahlenmaterials.

Der Hauptsache nach wird es sich um die Untersuchung der Reihen $R \cdot CO \cdot X$ handeln, und zwar mit $X = OH$ (Säuren), $X = OR'$ (Ester), $X = H$ (Aldehyde), $X = CH_3$ (Methylketone), unter weitgehen-

[1]) XXIV. Mitteilung: H. KOPPER und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 62, 78. 1933.

der systematischer Variation des aliphatischen Restes R; als Ergänzung kommt dazu die Untersuchung verschiedener Halogenderivate, sowie von Substanzen mit Carbonylgruppen in 1,2-, 1,3-, 1,4-Stellung und anderes mehr. Wir hoffen, dass die schliessliche Gegenüberstellung der gesammelten Erfahrungen eine Reihe von zum mindesten qualitativen Aussagen über den Zusammenhang zwischen Spektraltypus und Molekülstruktur gestatten wird; Aussagen, die im Hinblick auf die Schwierigkeit der theoretischen Behandlung so kompliziert gebauter Moleküle wohl kaum auf anderem als auf systematisch-empirischem Wege gewonnen werden können. Wir hoffen weiter dadurch neue Beiträge zum Problem der freien Drehbarkeit[1]), zur konstitutiven Empfindlichkeit der Carbonylfrequenz, zum Verständnis des eigentümlichen Verhaltens der Säureanhydride[2]) usw. zu erhalten.

Im Vorliegenden berichten wir zunächst über die an einbasischen Säuren erhaltenen Resultate; es gelangten 16 Vertreter der Fettsäuren $R \cdot CO \cdot OH$ zur Beobachtung, ferner Mono-, Di-, Trichloressigsäure und Benzoesäure. Die sekundären und tertiären Säuren sowie die Isocapronsäure wurden selbst hergestellt, die übrigen Säuren stammen von Kahlbaum, Merck oder Fraenkel-Landau; nach den Angaben der letzteren Firma wurden Heptyl- bis Decylsäure aus Fuselölen durch mehrmaliges Verseifen und Verestern gewonnen; da wir, abgesehen von der Kontrolle des hier nicht besonders gut definierten Kochpunktes, keine Möglichkeit hatten, die Reinheit der Substanzen zu prüfen, so ist die völlige Homogenität der verwendeten Körper nicht ganz sicher. Das Raman-Spektrum gibt allerdings keine Anhaltspunkte für diesen Verdacht. Die Beschreibung der Herstellung und Reinigung der Körper, der Aufnahmebedingungen und der Zahlenergebnisse findet man im Anhang. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle erhielten wir Spektren mit nur ganz schwachem kontinuierlichem Untergrund.

Diskussion der Ergebnisse.

a) Allgemeines.

Fig. 1 gibt eine graphische Übersicht über die Schwingungsspektren der Fettsäuren, wobei zur Raumersparnis das Frequenzgebiet über 1800 cm^{-1} weggelassen wurde; es fehlen also in der Zeichnung

[1]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 61. 1932. Ferner XIX., XX. und XXII. Mitteilung in Monatsh. Chem. **61**, 369, 385, 409. 1932. [2]) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1. 1933.

die zur $C-H$-Bindung gehörigen Valenzfrequenzen um 2900 cm^{-1}. Fig. 1 lässt erkennen, dass man mindestens für die normalen Säuren $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot OH$, angefangen von $n = 2$ (Propionsäure) bis $n = 9$, im Frequenzbereich von 1000 bis 1700 eine Anzahl von charakteristischen,

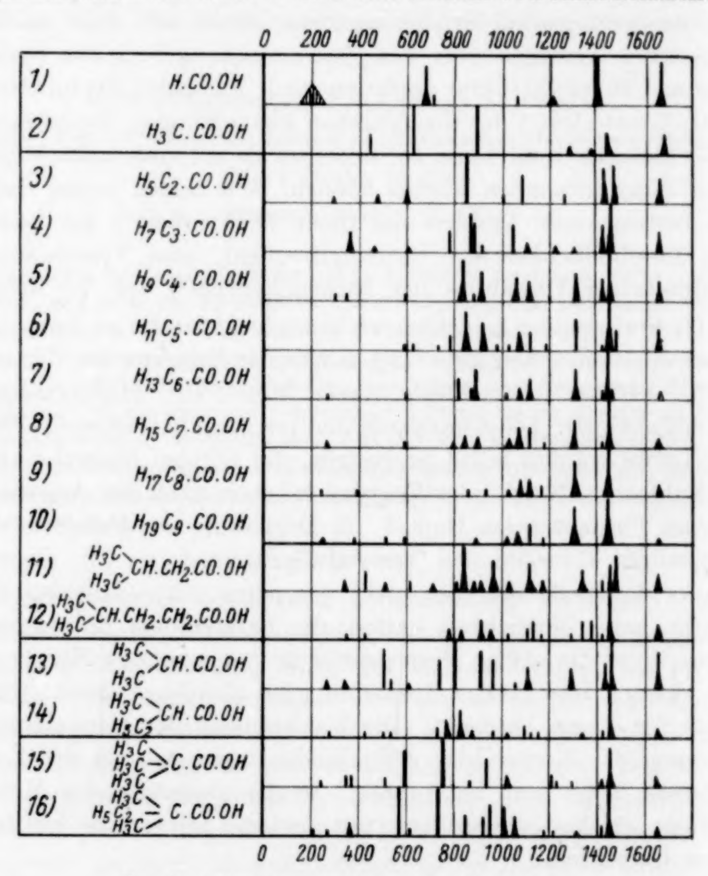


Fig. 1. Schwingungsspektren der Fettsäuren.

sich immer wieder einstellenden Linien angeben kann, ähnlich wie dies von Wood und Collins[1]) für die normalen Alkohole $C_nH_{2n+1} \cdot OH$ gefunden wurde, und zwar:

[1]) R. W. Wood und G. Collins, Physic. Rev. **42**, 386. 1932. Es ist uns nicht bekannt, dass nach Angabe dieser Autoren der eine von uns (K. W. F. K.) die Frequenz $\Delta\nu \sim 1300$ als Schwingung der Methylgruppe CH_3 gegen den Molekülrest interpretiert hätte.

Säure: $\Delta\nu \sim$ 1065; 1110; 1300; 1410; 1450; 1650;
Alkohol: $\Delta\nu \sim$ 1055, 1070; 1120; 1300; — ; 1450; — .

Diese Gegenüberstellung macht es bereits recht wahrscheinlich, dass die den Säuren und Alkoholen gemeinsamen Frequenzen 1065, 1110, 1300, 1450 zu dem beiden Molekülen gemeinsamen aliphatischen Rest $R = C_nH_{2n+1}$ gehören, was ja von der als Deformationsfrequenz der Gruppe CH_2 (oder CH_3) anzusehenden Linie $\Delta\nu \sim 1450$ schon lange bekannt ist; ebenso ist es lange bekannt, dass $\Delta\nu \sim 1650$ für die Carboxylgruppe $CO \cdot OH$ charakteristisch ist (S.R.E.[1]), S. 161, 191, 205).

Über die nähere Zuordnung dieser Linien sind die Ansichten verschieden. WOOD und COLLINS scheinen in Anlehnung an ANDREWS die Frequenz 1450 speziell der CH_3-Gruppe, 1300 der CH_2-Gruppe und eine weitere Frequenz 1270 in den Alkoholen der durch die benachbarte OH-Gruppe gestörten CH_2-Gruppe, also dem Komplex $CH_2 \cdot OH$ zuzuordnen, während die Doppelfrequenz um 1065 von COLLINS einer Schwingung der Kohlenstoffkette als Ganzes zugeschrieben wird. Wir sind in mancher Hinsicht anderer Meinung, wollen aber vor endgültiger Stellungnahme bezüglich der Zuordnung der Frequenzen sowohl zwischen 1000 und 1800, als zwischen 600 und 1000 die Ergebnisse über die Spektren der Aldehyde, Ketone und Ester abwarten. Eine wesentliche Erleichterung und Stütze für die zu treffende Entscheidung versprechen wir uns weiter von der wenn auch nur grobquantitativen Ermittlung der Intensitätsverteilung im Schwingungsspektrum und ihre Abhängigkeit von Kettenlänge und Kettenverzweigung, wie sie im folgenden Abschn. b zunächst für die Säuren besprochen wird.

b) Die Intensitätsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Nach den Theorien von G. PLACZEK[2]) oder J. CABANNES[3]) lassen sich für Moleküle bekannter Symmetrie gewisse Voraussagen über die Intensität der nach der Theorie schwingender Punktsysteme zu erwartenden Schwingungsformen machen. Dabei wird dem Molekül als Ganzes eine Polarisierbarkeit α zugeschrieben und die Veränderung $\partial\alpha$ mit Änderung ∂q der zur betreffenden Schwingung gehörigen Normal-

---

[1]) S. R. E. als Abkürzung für „Der SMEKAL-RAMAN-Effekt" von K. W. F. KOHLRAUSCH. Springer, Berlin 1931. [2]) G. PLACZEK, Z. Physik **70**, 84. 1931. Leipziger Vorträge **1931**, 71. [3]) J. CABANNES, Ann. Physique (10) 18, 285. 1932.

koordinate q ist bestimmend für die Intensität. Diese summarische Behandlung führt zu richtigen Ergebnissen für Moleküle der Form XY, XY_2, XY_3, XY_4 usw., denen der Umstand gemeinsam ist, dass in ihnen nur eine Art von Atombindung XY auftritt, also nur gleichartige Valenzelektronen, zur Bindung $X-Y$ gehörig, vorkommen. Bei einem Säuremolekül kommen dagegen ganz verschiedene Bindungen und Valenzelektronen vor: die zu $C-H$, zu $C-C$, zu $C=O$, zu $C-O$, zu $O-H$ gehörigen. Die Eigenfrequenzen der Bindungselektronen liegen in recht verschiedenen Frequenzgebieten: z. B. die der $C=O$-Bindung bei $\nu \sim 48500\ \mathrm{cm}^{-1}$, die der $C-C$-Bindung bei $\nu > 55000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Mit Rücksicht auf den Einfluss des „Resonanznenners" (S.R.E., S. 7, 100, 286) sind daher die Anregungsverhältnisse im Molekül lokal verschieden und nach unserer Meinung wird sich dies nicht nur auf die Intensitätsverhältnisse, sondern vielleicht auch auf die Kopplung der Kernschwingungen untereinander auswirken.

Als eine, vorläufig allerdings nur ganz qualitative Illustration des eben Gesagten möge das Folgende dienen: Bezüglich der Intensität der zur Carboxylgruppe $CO \cdot OH$ gehörigen Frequenz $\Delta\nu \sim 1650$ ist an den Beispielen Nr. 3 bis 10 der Fig. 1 deutlich eine fortschreitende Abnahme mit zunehmender Kettenlänge zu bemerken. Nun sind die einzelnen Raman-Aufnahmen in bezug auf absolute Intensitäten gewiss nur sehr schlecht miteinander vergleichbar; immerhin zeigt sich, dass der Quotient aus Linienintensität einerseits und Expositionsdauer $\times$ Molekülzahl pro Kubikzentimeter andererseits ganz annehmbar konstant bleibt, ob man nun für die Linienintensität die subjektiv geschätzte Schwärzung einsetzt oder eine mit Hilfe des Mikrophotometers zu gewinnende etwas weniger subjektive Messgrösse $\frac{1}{g_0}$ (vgl. weiter unten). Da in jedem Molekül nur eine einzige Carboxylgruppe vorhanden ist, so bedeutet dies, dass die Intensität der Linie 1650 ceteris paribus der Zahl der im Kubikzentimeter vorhandenen $CO \cdot OH$-Gruppen proportional ist. Diese Feststellung erscheint uns nicht so trivial, als sie im ersten Augenblick aussehen mag; denn die einfachste und nächstliegende Erklärung ist doch die, dass die zur Erregung der Linie 1650 nötige Energie nur von den Elektronen der $CO \cdot OH$-Gruppe, nicht aber von Elektronen des aliphatischen Restes R aufgenommen wird. Dass man also die Verbindung mit diesem Rest unterbrechen könnte, ohne an den Inten-

sitätsverhältnissen etwas zu ändern[1]). Umgekehrt darf die von den Elektronen der Carbonylgruppe aufgenommene Energie **nur** für die zur selben Gruppe gehörigen Linien und nicht zur Erregung an Kernschwingungen des Restes verwendet werden. Es sei denn, dass — was aber doch immerhin unwahrscheinlich ist — irgendein Mechanismus für die Gleichheit von ab- und zugewanderter Energie sorgt.

Wenn es als erweisen angesehen wird — wir hoffen demnächst einen schärferen experimentellen Beweis dafür erbringen zu können —, dass die Intensität der Linie $\Delta\nu \sim 1650$ ceteris paribus mit der Zahl der Carboxylgruppen im Kubikzentimeter proportional ist, dann muss das Verhältnis der Intensitäten einer zu vergleichenden Linie und der Linie $\Delta\nu \sim 1650$ bei Variation der Kettenlänge konstant bleiben, wenn jene Linie zu einer schwingenden Atomgruppe gehört, die ebenso wie die Carboxylgruppe nur einmal im Molekül vorkommt; das Intensitätsverhältnis muss dagegen zunehmen, wenn die Zahl dieser Gruppen mit der Kettenlänge wächst.

Um dies zu prüfen, wurden die zu den Spektren Nr. 3 bis 9 (Propion- bis Nonylsäure) gehörigen Platten — und zwar die Aufnahmen im gefilterten Licht — in dem die Linien 1065 bis 1650 enthaltenden Intervall in der MOLLschen Apparatur photometriert. Auf den Photometerblättern[2]) wurden für jede der Linien 1065, 1110, 1300, 1410, 1450, 1650 die Abstände g_e und g_u der Linienspitze und Linienbasis (Untergrund!) abgemessen, der Ausdruck $\frac{1}{g_l} - \frac{1}{g_u} = \frac{1}{g}$ als Mass der Opazität bzw. der die Linienschwärzung hervorrufenden Lichtmenge m gebildet und das Verhältnis $\frac{\frac{1}{g}}{\frac{1}{g_0}} \equiv y$ (Index Null für die Vergleichslinie $\Delta\nu \sim 1650$) als Funktion der Kettenlänge untersucht. Das Ergebnis ist graphisch in Fig. 2 dargestellt, in welcher für jede der genannten Linien y als Ordinate und die Zahl der C-Atome des aliphatischen Restes $C_nH_{2n+1} = R$ als Abszisse eingetragen ist.

---

[1]) Es muss also z. B. in einem Gemisch Hexan C_6H_{14} und Essigsäure $H_3C \cdot CO \cdot OH$ dieselbe absolute Intensität der Linie 1650 erhalten werden, wie in homogener Octylsäure $C_7H_{15} \cdot CO \cdot OH$, wenn in beiden Fällen die gleiche Zahl von Carboxylgruppen im Kubikzentimeter vorgesehen ist. [2]) Über den Messvorgang und die Bezeichnungen vgl. man: H. CONRAD-BILLROTH, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 233. 1932.

Wenn man berücksichtigt, dass ursprünglich gar nicht daran gedacht war, die Aufnahmen auch photometrisch zu verwerten, und dass daher keine der üblichen Vorsichtsmassregeln bei den Expositionen eingehalten wurde, kann man das Ergebnis befriedigend nennen. Bis auf den zweifelhaften Fall der Linie $\Delta \nu \sim 1065$, bei dem man die Gerade durch die Beobachtungspunkte auch geneigt und durch den

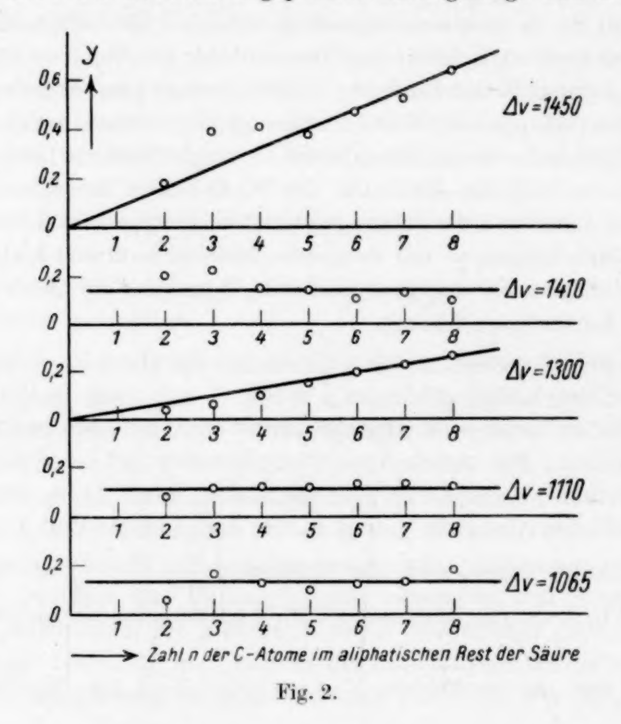


Fig. 2.

Ursprung gehend legen könnte, zeigt Fig. 2 deutlich, dass das Verhältnis y bei $\Delta \nu \sim 1110$ und 1410 konstant ist, und bei $\Delta \nu \sim 1300$ und 1450 mit der Kettenlänge zunimmt[1]). D. h., dass die für die Frequenzen 1110 und 1410 verantwortlichen Schwingungen zu Atomgruppen gehören, die ebenso wie die Carboxylgruppe nur einmal im Molekül vorkommen, während die Frequenzen 1300 und 1450 zu

[1]) Die Neigung der Geraden hängt von den Resonanznennern der beteiligten Valenzelektronen und von dem Gang der Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge ab. Es wäre denkbar, dass diese Einflüsse die Neigung so verringern, dass sie nicht mehr merklich wird.

Gruppen gehören, deren Anzahl im Molekül proportional mit der Kettenlänge wächst. Weitergehende Schlüsse betreffend die Zuordnung sollen jedoch, wie schon erwähnt, zurückgestellt werden, bis das restliche in Arbeit befindliche Beobachtungsmaterial vorliegt.

c) Die Frequenz $\Delta\nu = 1650$ cm^{-1}.

Auch bei dieser Frequenz mag es vorläufig dahingestellt bleiben, ob man sie einer Carbonylgruppe $C=O$ innerhalb des Carboxylkomplexes $CO \cdot OH$ zuordnen soll, oder der Carboxylgruppe als Ganzes, über deren Aufbau noch nichts Sicheres bekannt ist. Zweifellos nimmt diese Frequenz im Falle der Säuren eine Ausnahmestellung (S.R.E., S. 161) ein, da sie gegenüber den sonstigen Werten der $C=O$-Gruppe merklich erniedrigt ist und durchweg eine unscharfe verwaschene Struktur aufweist. Als durchschnittliche Linienbreite fanden wir ± 12 cm^{-1}; in der Ameisensäure sogar ± 21 cm^{-1} und in der Monochloressigsäure ein breites Band. Eine Erklärung für die in Ameisensäure, Di- und Trichloressigsäure auftretenden schwachen Linien im Bereich 1730 bis 1740^{-1} wissen wir nicht.

Die Lage der Carboxylfrequenz zeigt eine schwache, aber deutliche Abhängigkeit von der Beanspruchung des benachbarten C-Atoms, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Ordnung des C-Atoms . . .	0	1	2	3
Konfiguration. .	$H_3C \cdot CO \cdot OH$	$R \cdot H_2C \cdot CO \cdot OH$	$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle HC \cdot CO \cdot OH$	$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} - C \cdot CO \cdot OH$
Mittelwert der CO-Frequenz.	1600	1652	1648	1644 cm^{-1}
Aus Fig. 1, Nr..	2	3 bis 12	13'14	15'16

Trotz der Unschärfe der Linie sind dabei, wie der Vergleich der Beispiele Nr. 3 bis 12 zeigt, die Einzelwerte der Frequenzen nur mit einem mittleren Fehler von $\pm 1{\cdot}6$ cm^{-1} behaftet.

Die an den Säuren Nr. 3 bis 12 der Fig. 1 abzulesende Unempfindlichkeit der Frequenz $\Delta\nu \sim 1652$ gegen Veränderungen der aliphatischen Kette — vorausgesetzt, dass keine Verzweigung in α-Stellung erfolgt — geht parallel mit der Konstanz der „Halogenfrequenz" $X-C$ ($X = Cl, Br, J$) in $X-CH_2-R$ bei Variation von R[1]). Diese Unempfindlichkeit halten wir für nicht vereinbar mit der üblichen Vorstellung,

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 247.

dass das Molekül wie ein nach klassisch-mechanischen Grundsätzen schwingendes System von Massenpunkten zu beschreiben sei; nach dieser Vorstellung könnte man zwar verstehen, dass der Einfluss der Kette nur gering ist, aber nicht, dass er überhaupt verschwindet. Es wird in diesem Zusammenhang von Interesse sein, nachzusehen, ob auch bei möglichst gesteigerter Beobachtungsgenauigkeit kein Einfluss der Seitenkette bemerkbar wird.

Anhang.

Wegen Platzmangel ist es leider nicht angängig, das vollständige Streuspektrum, das meist aus 30 bis 40 verschobenen Linien besteht, wiederzugeben; wir müssen uns damit begnügen, die aus dem Spektrum abgeleiteten RAMAN-Frequenzen anzuführen. Da fast in allen Fällen Aufnahmen sowohl ohne als mit Filterung des Erregerlichtes vorlagen, ist der bei dieser Ableitung notwendige „Zuordnungsvorgang" recht gesichert; denn bei Aufnahmen ohne Filter wirkt das ganze sichtbare Spektrum der Quecksilberdampflampe, also der ganze Bereich mit den *Hg*-Linien von *a* bis *q*, erregend[1]), bei Filterung des Primärlichtes durch eine Chinosollösung nur der langwellige Spektralteil mit den Linien *a* bis *g*. Zu jeder Frequenz $\Delta\nu$ ist in Klammer die subjektiv geschätzte relative Intensität angegeben und durch den Buchstaben b eine eventuell vorhandene Verbreiterung; in einer zweiten Klammer ist durch die Buchstaben *a* bis *q* angedeutet, neben welcher der erregenden *Hg*-Linien die betreffende RAMAN-Linie als um $\Delta\nu$ verschobener Trabant beobachtet wurde. Mit diesen Angaben ist es durch Bildung von $\nu = x - \Delta\nu$ mit $x = a \ldots q$ (je nach Klammerangabe) möglich, das gesamte Streuspektrum zu rekonstruieren. Ferner ist speziell bei der bandenartigen Carbonylfrequenz $\Delta\nu = 1650$ eine Zahlenangabe über die Breite angefügt.

Für jede Substanz ist weiter angegeben: die Bezugsquelle oder Art der Herstellung; die Vorbehandlung und der beobachtete Kochpunkt Kp., der, wenn keine besondere Angabe erfolgt, auf Normaldruck reduziert ist und mit dem in der Literatur angegebenen Kochpunkt („Lit. Kp. . . .") verglichen werden kann. Unter „bisherige Beobachtungen" wird auf die bereits vorhandene RAMAN-Literatur verwiesen, wobei die Literatur bis 1931 in S.R.E., Kapitel IX, Säuren, S. 315, nachzuschlagen ist. Endlich ist angegeben: Nummer der Platte, Verwendung von Filtern (m. F.; o. F.), Expositionszeit (*t*) in Stunden, Spaltöffnung (Sp.) in Millimeter, eventuelle Abweichungen von der Normaltemperatur (etwa 25°), Bemerkungen über den Untergrund (*Ugd*) und den Charakter des gewonnenen Streuspektrums (*Sp*), sowie die Anzahl *n* der gemessenen verschobenen Linien; *n* (2) bedeutet, dass zwei der Linien nicht zugeordnet wurden.

Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum, Merck). Bei den Kahlbaumschen Präparaten gelang es trotz viermaliger Destillation in der Kolonne nicht untergrund-

---

[1]) Bezüglich der Linienbezeichnung vgl. man das Buch „Der SMEKAL-RAMAN-Effekt" (abgekürzt S.R.E.) von K. W. F. KOHLRAUSCH, Julius Springer, Berlin 1931. Ebendort auch die im hiesigen Laboratorium verwendete Apparatur.

freie Spektren zu erzielen. Erst bei Verwendung eines frischen Merckschen Präparats (kristallisierbar etwa 100%), welches unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluss nur einmal in der Kolonne destilliert wurde (Kp. 101·4°, Lit. Kp. 100·6°) wurden fast untergrundfreie Spektren erhalten. Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Ganesan-Venkateswaran (S.R.E.), Parthasarathy[1]). Pl. 726, 774, 903: m. F.; Pl. 727, 778, 904: o. F. Bei den letzten Aufnahmen war: Sp. 0·06, $t=14$ bzw. 10. $n=17$.

$\Delta\nu=200\pm50$ (2, Band) (*e, c*); 675 (4b) (*k, e*); 706 (1) (*k, e*); 1059 (1) (*k, e*); 1201 (1sb) (*k, e*); 1396 (6b) (*k, e*); 1657 $\pm$ 21 (5sb) (*e*); 1728 (2sb) (*e*); 2957 (10sb) (*q, k, e*).

Essigsäure $H_3C \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 118·3° bis 118·4° (Lit. Kp. 118°). Bisherige Beobachtungen: Venkateswaran, Dadieu-Kohlrausch, Daure (S.R.E.); Whiting-Martin[2]), Simmons[3]) (Polarisation!). Pl. 823, m. F., Sp. 0·06, $t=16$; Pl. 824, o. F., Sp. 0·06, $t=12$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m., $n=30$ (3).

$\Delta\nu=445$ (2) (*k, e, c*); 621 (5) (*k, e, c*); 893 (9) (*k, i, f, e, c*); 1275 (1/2b) (*k, e*); 1363 (1/2b) (*k, e*); 1429 (2sb) (*k, e*); 1663 $\pm$ 7·5 (2b) (*e*); 2937 (12b) (*q, p, k, i, e*); 2986 (1b) (*k*); 3033 (1b) (*q, p, k*).

Hier muss bemerkt werden, dass die bisherigen Beobachtungen $\Delta\nu=1363$ mit hoher Intensität angeben; der Filterversuch zeigte jedoch, dass diese Intensität durch die Koinzidenz von *e*-1363 (1/2) und *i*-2933 (4b) vorgetäuscht wird.

Propionsäure $H_5C_2 \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum). Viermalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 140·4° bis 141·2° (Lit. Kp. 140°). Bisherige Beobachtungen: Venkateswaran, Dadieu-Kohlrausch (S.R.E.). Pl. 802, m. F., Sp. 0·06, $t=18$; Pl. 803, o. F., Sp. 0·06, $t=12$; *Ugd* s. bis m., *Sp* s. bis m., $n=35$.

$\Delta\nu=291$ (0b) (*e*); 472 (1/2b) (*e*); 594 (1b) (*e, c*); 844 (7) (*k, i, e, c*); 999 (1) (*k, e*); 1076 (3) (*k, e*); 1253 (1) (*k, e*); 1418 (4b) (*k, e*); 1460 (4b) (*k, e*); 1651 $\pm$ 12 (3b) (*e*); 2756 (2sb) (*k*); 2888 (4b) (*p, k, i, e*); 2921 (6) (*q, k, e*); 2944 (12) (*q, k, i, e*); 2986 (8b) (*q, p, o, k, i, e*).

n-Buttersäure $H_7C_3 \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum). Viermalige Destillation. Kp. 163·7° bis 164° (Lit. Kp. 163°). Bisherige Beobachtungen: Venkateswaran, Dadieu-Kohlrausch (S.R.E.). Pl. 837, m. F., Sp. 0·06, $t=14$; Pl. 838, o. F., Sp. 0·06, $t=10$; *Ugd* keiner, *Sp* m., $n=48$ (1).

$\Delta\nu=354$ (2b) (*e, c*); 453 (1/2b) (*e*); 601 (1/2b) (*e, c*); 773 (2) (*k, e, c*); 862 (4) (*k, e, c*); 881 (3) (*k, f, e*); 911 (1/2) (*e*); 1038 (3) (*k, e*); 1097 (1b) (*k, e*); 1215 (1/2b) (*k, e*); 1292 (1/2b) (*k, e*); 1413 (3) (*k, e*); 1449 (5sb) (*k, e*); 1654 $\pm$ 16 1/2 (2b) (*e*); 2739 (2) (*k*); 2875 (9b) (*m, k, i, e*); 2912 (5) (*q, k, e*); 2937 (12b) (*q, o, m, k, i, e*); 2973 (6b) (*q, p, o, k, e*).

---

[1]) S. Parthasarathy, Indian J. Phys. **6**, 287. 1931. [2]) R. E. Whiting und W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada **25**, 87. 1931. [3]) Lenart Simmonns, Soc. Fenn. Comm. **6**, Nr. 13. 1931.

i-Buttersäure[1]) $(H_3C)_2 \cdot HC \cdot CO \cdot OH$. Pl. Nr. 680 m. F., Sp. 0·07, $t=14$; Pl. 681, o. F., Sp. 0·07, $t=14$; *Ugd* s.s., *Sp* m. bis st., $n=44$ (2).

$\Delta\nu=261$ (1 b) (*k, e*); 342 (1 b) (*e*); 505 (4) (*k, i, e, c*); 539 (1) (*e*); 602 (1/2 b) (*e, c*); 742 (3) (*k, e*); 800 (10) (*k, g, e, c*); 910 (4) (*k, f, e*); 962 (3) (*k, e*); 1054 (0) (*e*); 1103 (2 b) (*k, e*); 1286 (2 b) (*k, e*); 1430 (3 b) (*k, e*); 1456 (5 b) (*k, e*); 1649 ± 10 1/2 (4 b) (*e*); 2877 (8 b) (*p, k, e*); 2924 (10 b) (*k, i, e*); 2979 (10 b) (*q, p, o, k, i, e*).

n-Valeriansäure $H_9C_4 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Viermalige Destillation. Kp. 204·6° bis 205·2° (Lit. Kp. 205°). Pl. 839, m. F., Sp. 0·06, $t=14^1/_2$; Pl. 840, o. F., Sp. 0·06, $t=10$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m., $n=47$ (3).

$\Delta\nu=298$ (0) (*e*); 353 (1/2) (*e*); 593 (0) (*e, c*); 827 (4 b) (*k, i, e, c*); 877 (1/2) (*e*); 911 (3 b) (*k, e*); 1055 (2 b) (*k, i, e*); 1103 (3 b) (*k, e*); 1196 (1/2) (*k, e*); 1298 (3 b) (*k, e*); 1414 (2 b) (*k, e*); 1446 (5 b) (*k, e*); 1652 ± 15 (2 b) (*e*); 2732 (1/2 sb) (*q, k, e*); 2872 (10 b) (*k, i, e*); 2914 (12 b) (*q, k, i, e*); 2938 (12 b) *q, o, k, i, e*); 2968 (8) (*q, p, k, e*).

i-Valeriansäure $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp. 174·3° bis 176·3° (Lit. Kp. 174°). Pl. 852, m. F., Sp. 0·06, $t=14^1/_2$; Pl. 853, o. F., Sp. 0·06, $t=10$; *Ugd* s. bis m., *Sp* m., $n=59$ (5).

$\Delta\nu=338$ (1 b) (*e, c*); 425 (2) (*f, e*); 505 (0 b) (*e*); 608 (1) (*e, c*); 709 (1/2 b) (*e*); 803 (1) (*k, e*); 835 (6 b) (*k, f, e, c*); 878 (1 b) (*k, e*); 903 (1 b) (*k, e*); 960 (3 b) (*k, e*); 1024 (1 b) (*k, e*); 1113 (3 b) (*k, e*); 1164 (1 b) (*k, e*); 1337 (2 b) (*k, e*); 1412 (1) (*k, e*); 1451 (3) (*k, e*); 1468 (4) (*k, e*); 1652 (2 b) (*e*); 2647 (1 b) (*k, e*); 2727 (2 b) (*k, e*); 2872 (10) (*k, i, e*); 2908 (10 b) (*q, k, i, e*); 2932 (10 b) (*q, k, e*); 2968 (12 b) (*q, p, o, k, i, e*).

Tertiäre Valeriansäure (Trimethylessigsäure) $(H_3C)_3C \cdot CO \cdot OH$ wurde aus tertiärem Butylmagnesiumchlorid (Einleiten von Kohlendioxyd während vieler Stunden in die ätherische Lösung) in einer Ausbeute von 70% gewonnen[2]). Einmalige Destillation bei herrschendem, dreimalige bei vermindertem Druck. Das rosa gefärbte Produkt wird nach längerem Stehen vollkommen farblos. F. P. 35·5° (Lit. F. P. 35·3° bis 35·5°). Kp. 163·9° bis 164·5° (Lit. Kp. 163·7° bis 163·8°). Aufnahmen an der geschmolzenen Substanz bei 50°. Pl. 847, m. F., Sp. 0·06, $t=12^1/_2$; Pl. 848, o. F., Sp. 0·06, $t=8$; *Ugd* und *Sp* m., $n=48$ (2).

$\Delta\nu=242$ (0) (*e*); 351 (1) (*e, c*); 377 (1) (*e, c*); 517 (1) (*e, c*); 589 (4) (*k, e, c*); 753 (10) (*k, g, f, e, c*); 864 (1/2) (*k, e*); 938 (3) (*k, e*); 1020 (1 b) (*k, e*); 1204 (1) (*k, e*); 1223 (0) (*k, e*); 1294 (1/2) (*k, e*); 1416 (1 b) (*k, e*); 1452 (4 b) (*k, e*); 1645 (1 b) (*e*); 2871 (3 b) (*k, e*); 2908 (4) (*q, k, e*); 2931 (9) (*q, o, k, i, e*); 2976 (*q, p, o, k, i, e*).

Sekundäre Valeriansäure (Methyläthylessigsäure) $\begin{matrix} H_3C \\ H_5C_2 \end{matrix} \rangle HC \cdot CO \cdot OH$ wurde aus Sekundär-Butylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in einer Ausbeute von 70% gewonnen. Das nach der ersten, bei herrschendem Druck ausgeführten

---

[1]) K. W. F. Kohlrausch, H. Kopper und R. Seka, Ber. Wien. Akad. 141, 465. 1932. Die oben zur Ergänzung mitgeteilten Angaben sind dieser Arbeit entlehnt. [2]) L. Bouveault (C. r. 138, 1108. 1904) gibt nur eine Ausbeute von 30% an.

Destillation rosa gefärbte Produkt wurde nach Entfärben mit Tierkohle zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Kp. 173·9° bis 176·9° (Lit. Kp. 177°). Kp.$_{10\cdot5}$ 71·4° bis 71·8°. Pl. 869, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 870, o. F., Sp. 0·06, $t = 10$; fast untergrundfrei, *Sp* s. bis *m.*, $n = 48$.

$\Delta\nu$ = 279 (0) (*e*); 427 (0) (*e, c*); 500 (1/2) (*e*); 529 (1/2) (*e, c*); 732 (1) (*e*); 772 (2b) (*k, e, c*); 823 (3b) (*k, e, c*); 874 (1/2) (*k, e*); 964 (1/2) (*e*); 1020 (1/2 b) (*k, e*); 1093 (1) (*k, e*); 1116 (1/2) (*k, e*); 1150 (0) (*k, e*); 1335 (1/2 b) (*k, e*); 1421 (1/2) (*e*); 1452 (5sb) (*k, e*); 1646 ± 8 1/2 (1b) (*e*); 2731 (1b) (*k*); 2874 (6sb) (*p, k, i, e*); 2931 (10sb) (*q, o, k, i, e*); 2976 (7sb) (*q, o, k, i, e*).

n-Capronsäure $H_{11}C_5 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Viermalige Destillation. Kp. 204·6° bis 205·2° (Lit. Kp. 205°). Pl. 841, m. F., Sp. 0·06, $t = 15$; Pl. 842, o. F., Sp. 0·07, $t = 10$; *Ugd* s. bis m., *Sp* s. bis m., $n = 51$ (3).

$\Delta\nu$ = 588 (0) (*e*); 620 (0) (*e*); 731 (0) (*e*); 781 (1) (*k, e, c*); 847 (4b) (*k, e, c*); 914 (3b) (*k, e*); 974 (1/2) (*k, e*); 1024 (1/2) (*k, e*); 1065 (2b) (*k, e*); 1108 (2) (*k, e*); 1182 (1/2) (*k, e*); 1302 (3) (*k, e*); 1412 (1/2) (*k, e*); 1439 (7b) (*k, e*); 1464 (2) (*k*); 1653 8 (2b) (*e*); 2729 (2b) (*q, k, e*); 2821 (1/2) (*q, k*); 2870 (10b) (*k, i, e*); 2905 (8b) (*q, k, i, e*); 2935 (10b) (*q, k, i, e*); 2965 (7) (*q, p, k, e*).

i-Capronsäure $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot CO \cdot OH$. Isoamylchlorid wurde in die entsprechende Grignard-Verbindung übergeführt, in die durch 4 Stunden CO_2 eingeleitet wurde; die Säure wurde mit 59% Ausbeute erhalten. Die ursprünglich vorhandene Gelbfärbung konnte durch Behandeln mit Tierkohle entfernt werden. Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.$_{11}$: 92° bis 93·2°, Kp.$_{360}$: 200·4° bis 203·4° (Lit. Kp.: 200° bis 201°). Pl. 875, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 876, o. F., Sp. 0·06, $t = 10^3/_4$; *Ugd* im ersten Falle sehr schwach, im zweiten sehr stark, *Sp* schwach, $n = 44$ (2).

$\Delta\nu$ = 353 (0) (*e*); 424 (0) (*e*); 773 (1b) (*k, e*); 824 (1b) (*k, e, c*); 909 (2b) (*k, e*); 957 (1) (*k, e*); 1025 (1/2) (*k, e*); 1104 (1) (*k, e*); 1123 (2) (*k, e*); 1165 (1/2) (*k, e*); 1285 (1/2) (*k, e*); 1336 (2) (*k, e*); 1368 (2) (*k, e*); 1418 (1/2) (*k, e*); 1452 (5sb) (*k, e*); 1652 (1b) (*e*); 2727 (1) (*e*); 2868 (5b) (*p, k, i, e*); 2919 (4b) (*q, k, i, e*); 2962 (5b) (*q, p, k, e*).

Tertiäre Capronsäure (Dimethyläthylessigsäure) $(H_3C)(H_5C_2)(H_3C) C \cdot CO \cdot OH$ wurde aus Tertiär-Amylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd analog wie Trimethylessigsäure mit 70%iger Ausbeute dargestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck, Entfernen einer leichten Rotfärbung mit Tierkohle, zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp. 186·9° bis 188·5° (Lit. Kp. 187°). Kp.$_{10\cdot5}$ 80·8° bis 81·2°. Pl. 856, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 857, o. F., Sp. 0·06, $t = 10$; *Ugd* keiner, *Sp* mittel, $n = 43$.

$\Delta\nu$ = 208 (0) (*e*); 272 (0) (*e*); 364 (1b) (*e, c*); 575 (5) (*f, e, c*); 615 (1/2) (*e*); 736 (8) (*k, f, e, c*); 851 (2) (*k, e, c*); 926 (2) (*k, e*); 950 (3) (*k, e*); 1006 (3b) (*k, e*); 1054 (2b) (*k, e*); 1179 (1/2) (*k, e*); 1208 (1/2) (*k, e*); 1314 (1/2 b) (*k, e*); 1414 (1) (*k, e*); 1448 (6sb) (*k, e*); 1643 ± 9 1/2 (1b) (*e*); 2875 (4sb) (*k, e*); 2928 (12sb) (*q, k, i, e*); 2976 (11sb) (*q, p, o, k, e*).

n-Heptylsäure (*n*-Oenanthsäure) $H_{13}C_6 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck.

Kp. 223·5° bis 225·5° (Lit. Kp. 223°). Pl. 860, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 861, o. F., Sp. 0·06, $t = 10$; *Ugd* schwach, *Sp* schwach-mittel, $n = 37$ (2).

$\Delta\nu$ = 265 (½ b) (*e*); 595 (0) (*e, c*); 814 (2) (*e*); 863 (1) (*e*); 887 (3 b) (*k, e*); 1015 (½) (*k, e*); 1067 (1 b) (*k, e*); 1109 (2 b) (*k, e*); 1302 (3 b) (*k, e*); 1411 (1) (*e*); 1438 (6 b) (*k, e*); 1454 (1 b) (*k*); 1654 ± 10 (1 b) (*e*); 2730 (1 b) (*k*); 2870 (4 b) (*p, k, i, e*); 2918 (4 sb) (*o, k, i, e*); 2934 (7 b) (*q, k, i, e*); 2960 (4) (*q, k, e*).

n-Octylsäure (*n*-Caprylsäure) $H_{15}C_7 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck Kp. 234·1° bis 237·1° (Lit. Kp. 237°). Die Aufnahme ohne Filter ergab kontinuierlichen Untergrund ohne Raman-Linien; vermutlich infolge Vorhandensein einer durch Destillation nicht entfernbaren fluorescierenden Beimischung. Pl. 862, m. F., Sp. 0·06, $t = 14$; Pl. 867, m. F., Sp. 0·06, $t = 21$; $n = 17$. Alle Linien nur von *e* erregt.

$\Delta\nu$ = 266 (0 b); 590 (0); 791 (0 b); 838 (1 b); 896 (1 b); 1022 (1 sb); 1067 (2 b); 1109 (2); 1174 (½); 1296 (3 b); 1410 (½); 1440 (5 sb); 1652 ± 11·5 (1 sb); 2859 (2 b); 2896 (5 b); 2927 (5 b); 2963 (1 b).

n-Nonylsäure (Pelargonsäure) $H_{17}C_8 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.$_{12}$ 139·6° bis 140·2° (Lit. Kp.$_{12}$ 140·1°). Pl. 863, m. F., Sp. 0·06, $t = 21$; Pl. 864, o. F., Sp. 0·06, $t = 10$; *Ugd* und *Sp* schwach bis mittel; $n = 33$ (1).

$\Delta\nu$ = 240 (½) (*e, c*); 391 (½) (*e*); 856 (½ b) (*e*); 923 (½) (*k, e*); 1020 (½ b) (*e*); 1072 (2 b) (*k, e*); 1112 (2) (*k, e*); 1162 (1) (*k, e*); 1300 (4 b) (*k, e*); 1441 (6 sb) (*k, e*); 1654 ± 5 (1 b) (*e*); 2724 (½ b) (*k, e*); 2848 (10 b) (*q, k, e*); 2877 (6 b) (*k*); 2898 (10 b) (*q, k, e*); 2930 (10 b) (*q, p, o, k, e*).

n-Decylsäure (Caprinsäure) $H_{19}C_9 \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Fünfmalige Destillation unter vermindertem Druck. Kp.$_{16}$: 157° bis 158° (Lit. Kp.$_{12·5}$: 156·2°, Kp.$_{10}$: 152·8°). F. P. 27° bis 30° (Lit. F. P.: 31·4°). Pl. 885. Aufnahme am geschmolzenen Zustand bei 50°; nur m. F.; Sp. 0·06, $t = 20$. Mittleres Spektrum auf sehr starkem Untergrund, $n = 14$.

$\Delta\nu$ = 244 (½ b); 378 (0); 503 (½); 588 (½); 887 (½ b); 1016 (½ b); 1064 (1 b); 1111 (2); 1171 (0); 1298 (4 sb); 1441 (7 sb); 1649 (½); 2862 (6 sb); 2916 (6 sb).

Monochloressigsäure $ClH_2C \cdot CO \cdot OH$ (Merck). Dreimalige Destillation bei herrschendem, dreimalige bei vermindertem Druck. Kp. 188·6° bis 189·4° (Lit. Kp. 185° bis 187°). Bisherige Beobachtung: Gosh-Kar[1]), Schneider[2].) Pl. 887, m. F., Sp. 0·07, $t = 11$; Pl. 888, o. F., Sp. 0·06, $t = 7$. Mittleres Spektrum auf starkem Untergrund, $n = 31$ (3).

$\Delta\nu$ = 168 (2 b) (*e*); 232 (3 b) (*e, c*); 414 (6 sb) (*k, ±e, c*); 561 (½ b) (*e*); 669 (1 sb) (*k, e*); 790 (10 sb) (*k, i, ± e, f, c*); 901 (3 sb) (*k, e*); 1181 (1) (*k, e*); 1405 (3 sb) (*k, e*); 1670 bis 1760 (½) (*e*); 2957 (3 b) (*q, p, k, i, e*).

Dichloressigsäure $Cl_2HC \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum, hergestellt aus Chloral). Einmalige Destillation bei herrschendem, dreimalige bei vermindertem Druck.

[1]) J. C. Gosh und B. C. Kar, J. physical Chem. **35**, 1735. 1931. [2]) Schneider, Diss., Graz.

Kp. 193·5° bis 193·9° (Lit. Kp. 190° bis 191°). Bisherige Beobachtung: MORRIS[1]), WOODWARD[2]), THATTE-GANESAN[3]). Pl. 893, nur m. F., Sp. 0·06, $t=14$; *Ugd* mst., *Sp* st., $n=28$ (2).

$\Delta\nu=165$ (1b) (*e*); 206 (3sb) ($\pm e, c$); 243 (2b) (*e, c*); 266 (3) ($\pm e, c$); 287 (2) (*e*); 420 (8) ($\pm e, g, c$); 443 (2sb) (*e*); 675 (6b) (*f, e*); 776 (6b) (*e, c*); 823 (7) (*e, c*); 919 (3b) (*e*); 1206 (3b) (*e*); 1431 (1sb) (*e*); 1678 (1/2sb) (*e*); 1741 (1b) (*e*); 3018 (1/2) (*e*).

Trichloressigsäure $Cl_3C \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 194·1° bis 194·7° (Lit. Kp. 195°). Bisherige Beobachtung: GOSH-KAR[4]), WOODWARD[2]). Aufnahme am geschmolzenen Zustand bei 60°. Pl. 889, m. F., Sp. 0·07, $t=12^1/_2$; Pl. 890, o. F., Sp. 0·06, $t=8$. Starke Spektren auf mittelstarkem Untergrund, $n=35$.

$\Delta\nu=200$ (10b) (*e, c, a*); 277 (10b) ($k, f, \pm e, c, a$); 318 (3) ($k, \pm e$); 433 (10b) ($k, i, f, \pm e, a$); 447 (10b) ($k, i, f, \pm e, b, c$); 676 (6sb) (*k, e*); 833 (5sb) (*k, i, e*); 946 (3b) (*k, e*); 1413 (1/2b) (*e*); 1689 (0sb) (*e*); 1743 (1/2sb) (*e*).

Benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$ (Kahlbaum für calorimetrische Zwecke). Sublimation bei 150° bis 160° Badtemperatur. Bisherige Beobachtung: DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E., S. 332), gelöst in Alkohol, Äther, Benzol. Hier Aufnahme am geschmolzenen Zustand bei 130°. Pl. 886, nur m. F., Sp. 0·07, $t=8$, $n=22$.

$\Delta\nu=179$ (4b) ($\pm e$); 415 (3b) ($\pm e, c$); 617 (6b) ($\pm e, c$); 785 (5b) ($\pm e, c$); 997 (8) ($\pm e, f$); 1022 (0) (*e*); 1108 (0b) (*e*); 1156 (2) (*e*); 1268 (2sb) (*e*); 1599 (8b) (*e*); 1650 (3b) (*e*); 1732 (0b) (*e*); 3073 (3) (*e*).

---

[1]) G. L. MORRIS, Physic. Rev. **38**, 141. 1931. [2]) L. A. WOODWARD, Physikal. Z. **32**, 777. 1931. [3]) V. N. THATTE und S. M. GANESAN, Phil. Mag. **12**, 823. 1931. [4]) Vgl. Anm. 1, S. 254.

Stossaktivierung und homogene Katalyse beim N_2O-Zerfall in Fremdgasen.

Von

M. Volmer und M. Bogdan.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 33.)

Der monomolekulare N_2O-Zerfall wurde bei Gegenwart verschiedener Fremdgase untersucht, um Unterlagen über die Übertragung von Translationsenergie in Schwingungsenergie zu gewinnen. Dabei ergab sich in einzelnen Fällen ein ganz anderer Mechanismus des Zerfalls, der als homogene Katalyse angesprochen werden muss.

In der Arbeit von Volmer und Fröhlich[1]) wurde darauf hingewiesen, dass die Untersuchung monomolekularer Gasreaktionen in Gegenwart von Fremdgasen eine geeignete Methode ist, um über die Umwandlung von Translations- in Schwingungsenergie Auskunft zu erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde der Gedanke weiter verfolgt und einerseits die Massenabhängigkeit der Stossaktivierungswahrscheinlichkeit für die einatomigen Edelgase festgestellt, andererseits weitere Erfahrungen über das Verhalten mehratomiger Moleküle bei der Energieübertragung gesammelt. Das zerfallende Gas war wieder N_2O, als Fremdgase wurden benutzt: Ne, Ar, Kr, X, Hg, J_2, Br_2, H_2O und H_2.

Es sei schon an dieser Stelle bemerkt, dass einige von den benutzten Gasen auf den N_2O-Zerfall katalysierend wirkten, dass also die beobachtete Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht immer auf eine verschiedene Stossaktivierungswahrscheinlichkeit zurückzuführen war; wie in diesen Fällen die Entscheidung getroffen wurde, dass es sich um eine Katalyse und nicht um einen monomolekularen Zerfall handelt, wird bei der Diskussion der betreffenden Versuchsergebnisse, die im folgenden zuerst behandelt werden, näher ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Eine bekannte Mischung von N_2O und Fremdgas wurde (wie bei Volmer und Fröhlich) durch Erhitzen in einem Bleibad von gewünschter Temperatur zur Reaktion gebracht und der Zersetzungsgrad

[1]) Volmer und Fröhlich, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 85. 1932.

entweder durch analytische Bestimmung der unzersetzt gebliebenen Menge des Stickoxyduls, oder durch Messung der durch die Reaktion hervorgerufenen Druckzunahme ermittelt.

a) Versuche mit Hg, J_2, Br_2 und H_2O.

Das Reaktionsgefäss R (Fig. 1) aus Bergkristall war mit einem Membranventil verschliessbar, wodurch sich eine Destillation der Zusatzstoffe in den kalten Teil des Halses vermeiden liess. Es wurden

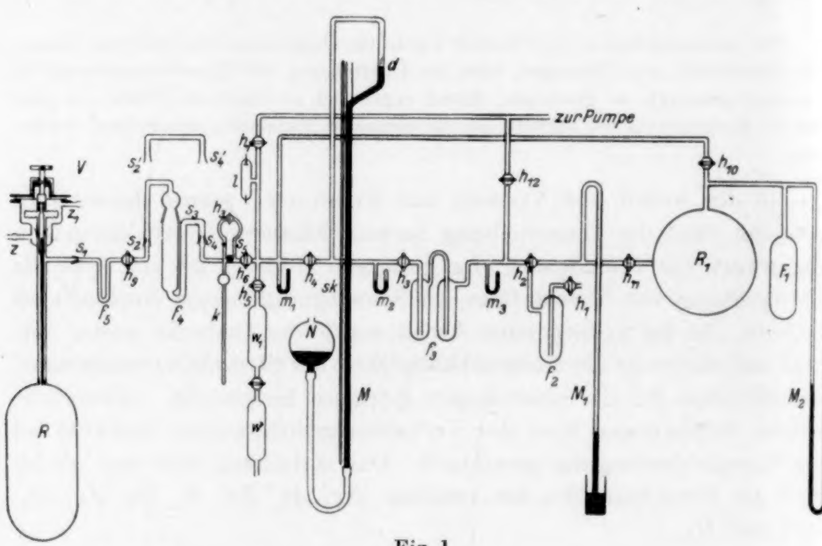


Fig. 1.

zunächst die Fremdstoffe hineingebracht: Hg und J_2 direkt durch den Hals des Gefässes nach Entfernen der Ventilteile, wobei das Quecksilber durch Wägen und das Jod durch nachträgliche Titration bestimmt wurde. Die flüssigen Zusatzstoffe H_2O und Br_2 mussten aus der kalibrierten Kapillare K in R hineindestilliert werden.

Nach Einfüllen der Fremdstoffe liess man durch Kühlung der Birne mit flüssiger Luft eine bekannte Menge N_2O aus dem Raum $h_4-h_{12}-h_2$ in die Quarzbirne hineinströmen, schloss das Ventil V und h_9, nahm das Reaktionsgefäss bei S_2 ab und brachte es in das Bleibad.

Bei der Analyse wurde das Zersetzungsprodukt $(N_2O + N_2 + O_2)$ über die mit flüssiger Luft gekühlte Falle f_3 geleitet, worin sich nur das N_2O kondensierte; dieses liess man dann in das bekannte Volumen

$h_4-h_{12}-h_2$ verdampfen, wo es durch Druck- und Temperaturmessung bestimmt wurde. Bei der Analyse war dafür zu sorgen, dass sich die Fremdstoffe nicht ebenfalls in f_3 kondensieren; bei Zusatz von H_2O und J_2 genügte eine Kühlung von R und f_5 auf $-80°$ bzw. $-50°$ C, während bei Brom noch ein chemisches Bindemittel nötig war: in f_4 befand sich Quecksilber, welches auf Kupferwolle niedergeschlagen worden war, wodurch die infolge ungenügender Kühlung noch entweichenden Bromdämpfe zurückgehalten wurden.

b) Versuche mit Edelgasen.

Das Quarzgefäss war mit einem Glashahn (Fig. 2) verschliessbar. Nachdem das Gasgemisch[1]) mit Hilfe der Apparatur 1 in R eingefüllt war, schloss man dieses an das Differentialmanometer (Fig. 2) an und stellte in G den gleichen Druck wie in R ein. Hierbei erfolgte durch das Hg-Manometer M zunächst die Grobeinstellung, worauf h_1 geöffnet und der Druck mittels K genau eingestellt wurde (Manometerflüssigkeit: Apiezonöl A vom spez. Gewicht 0·8705). Sodann brachte man das Gasgemisch zur Reaktion, worauf R an das Differentialmanometer wieder angeschlossen und die Druckzunahme gemessen wurde. Dabei musste der Raum h_1-h_2, der jetzt mit atmosphärischer Luft gefüllt war, zunächst auf den Anfangsdruck gebracht werden (Genauigkeit der Ablesungen $\geqslant 0·3 \cong 0·02$ mm Hg).

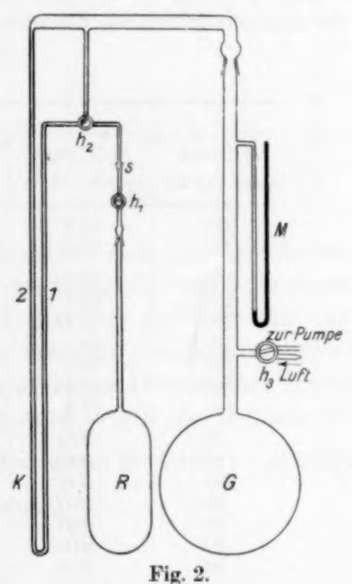


Fig. 2.

Auf weitere Einzelheiten, die zur Erreichung genauer Ergebnisse berücksichtigt werden mussten, kann der Kürze wegen nicht eingegangen werden.

Was die Genauigkeit der Messmethode betrifft, so zeigt eine nähere Diskussion der Fehlerquellen, dass dieselben in ihrer Gesamtheit etwa 3 bis 4% der Geschwindigkeitskonstanten ausmachen, was auch mit den experimentell beobachteten Streuungen übereinstimmt.

[1]) Das Reservoir, in dem sich die N_2O—Edelgas-Mischung befand, ist der Übersichtlichkeit wegen in Fig. 1 nicht mehr eingezeichnet.

Versuchsergebnisse und ihre Auswertung.

a) Versuche mit Quecksilber als Fremdstoff.

Während für das Studium des Zerfalls von reinem N_2O sich das Temperaturgebiet von 620° bis 680° C als geeignet erwies, ergaben sich bei Zusatz von Quecksilber, welches die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht, gut messbare Geschwindigkeiten bereits in der Gegend von 530° bis 630° C. Die Reaktionsprodukte waren wie sonst N_2 und O_2; das Quecksilber blieb unverändert.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt, und zwar unter I die *Hg*-Drucke in Millimetern bei Zimmertemperatur (im hypothetischen Gaszustand), unter II die Anfangsdrucke des Stickoxyduls, unter III die Reaktionstemperatur in Grad Celsius und unter V die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V
Hg-Druck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	Temperatur in ° C	$\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^6$	k_1
270	27·4	530	1245·3	0·0069
270	29·0	500	1294·0	0·00205
180	18·5	631	1106·2	0·1054
180	17·9	621·9	1117·5	0·0712
180	9·34	581·1	1171·0	0·0205
180	18·2	579·7	1173·0	0·0212
180	18·7	550·2	1215·0	0·0082
180	18·1	530·6	1245·0	0·0031
180	17·5	500	1294·0	0·0014
90	9·54	628·4	1109·5	0·0524
90	9·48	628·1	1110·0	0·0516
90	9·40	581·4	1170·5	0·0113
90	9·07	551·3	1213·0	0·0048
90	8·97	549·8	1215·4	0·0040
90	9·05	549·5	1216·0	0·0043
90	9·48	530·3	1244·5	0·0022
45	4·51	628·8	1109·0	0·0279
45	4·20	580·5	1172·0	0·0074
45	4·52	580·0	1172·3	0·0072

Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt Fig. 3. Auf der Abszisse sind die Werte von $\frac{1}{T}\cdot 10^6$ und auf der Ordinate die Geschwindigkeitskonstanten $\times\ 10^3$ in logarithmischer Teilung aufgetragen, wobei die Konstanten nach der Gleichung:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{\text{anf}}}{C_{\text{end}}} \tag{1}$$

berechnet sind. Hieraus ersieht man, dass die Konstanten proportional der zugesetzten Menge *Hg* zunehmen, dass also die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot C_{N_2O} \cdot C_{Hg} \quad (2)$$

oder

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{anf}}}{C_{\text{end}}} = k_2 \cdot C_{Hg}, \quad (2')$$

da die Konzentration des Quecksilbers konstant ist.

Richtiger wäre die Geschwindigkeit durch die Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot C_{N_2O} \cdot C_{Hg} + k \cdot C_{N_2O} \quad (3)$$

darzustellen, aber das zweite Glied tritt gegenüber dem ersten nicht merklich in Erscheinung.

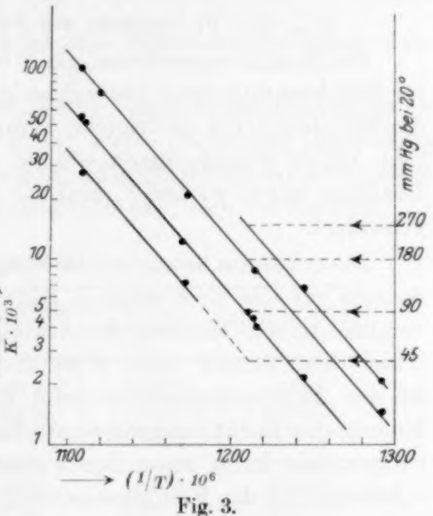


Fig. 3.

Der bimolekulare Charakter der Reaktion zwischen Quecksilber und N_2O erscheint am deutlichsten aus der Konstanz von k_2 in einem grösseren Druckintervall. In Tabelle 2 sind die k_2-Werte für verschiedene *Hg*-Drucke bei der Temperatur von 570° C angegeben, wobei nicht die direkt bei dieser Temperatur experimentell ermittelten Ergebnisse benutzt worden sind, sondern diejenigen Werte, die sich aus den $\log k - \frac{1}{T}$-Kurven ablesen lassen, weil diese einen Mittelwert darstellen und somit eine grössere Genauigkeit bieten.

Tabelle 2.

Hg-Druck in mm bei 20°	*Hg*-Konzentration in Mol/Liter · 10³	k_2
45	2·43	1·69
90	4·87	1·50
180	9·73	1·48
270	10·60	1·59

Der bimolekulare Verlauf der Reaktion mit Quecksilber spricht dafür, dass das Quecksilber katalysierend auf den N_2O-Zerfall wirkt. Tatsächlich beträgt die Aktivierungswärme 47000 cal gegenüber

54000 cal beim Zerfall des reinen Stickoxyduls. Vermutlich handelt es sich um eine vorübergehende Bindung des Sauerstoffs an das Quecksilber.

b) Versuche mit Jod als Fremdstoff.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Jod erwies sich im Durchschnitt etwa 250mal so gross wie bei reinem N_2O, so dass die Messungen bei niedrigeren Temperaturen, nämlich zwischen 450° und 530° C vorgenommen werden mussten. Die Endprodukte der Reaktion waren wieder N_2 und O_2; das Jod wurde schliesslich nicht verändert.

Die erwähnte beträchtliche Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit deutete auf eine noch stärkere Katalyse als beim Quecksilber hin und veranlasste eine Messung der Aktivierungswärme. Merkwürdigerweise erhielt man hierfür einen Wert von 52500 cal, der annähernd gleich ist der Aktivierungswärme beim Zerfall des reinen N_2O. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Erniedrigung der Aktivierungswärme kann zwar durch eine grössere Stossaktivierungswahrscheinlichkeit der Fremdgasmolekeln verursacht werden, doch könnte dadurch höchstens diejenige Geschwindigkeit erreicht werden, die in reinem N_2O bei hohen Drucken vorhanden ist, da die stationär vorhandene Zahl der aktiven Moleküle hier ihren höchstmöglichen Wert besitzt. Aus den Versuchen mit Jod geht aber hervor, dass die erhaltene Geschwindigkeitskonstante etwa 100mal so gross ist wie der aus der Untersuchung von VOLMER und NAGASAKO[1]) zu entnehmende Wert für k_∞. Als Erklärung für diese Unstimmigkeit wurde versucht, nicht die Jodmolekeln, sondern die Jodatome als Ursache der Katalyse zu betrachten[2]). In diesem Falle müsste man nämlich von der beobachteten grossen Aktivierungswärme (52500 cal) die halbe Dissoziationswärme der Jodmolekel (17000) abziehen, um den wahren Wert der Aktivierungswärme für die katalysierte Reaktion (35500 cal) zu erhalten.

Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Joddrucken bestätigten diese Vermutung, denn die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als proportional der Wurzel aus der Jodkonzentration, d. h. es gilt:

---

[1]) VOLMER und NAGASAKO, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 414. 1930. [2]) In einer inzwischen erschienenen Arbeit kommen F. F. MUSGRAVE und C. N. HINSHELWOOD (Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 25 bis 36. 1932) zu dem gleichen Ergebnis.

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot C_{N_2O} \cdot \sqrt{C_{J_2}} \tag{4}$$

oder:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{C_{\text{anf}}}{C_{\text{end}}} = k_2 \cdot \sqrt{C_{J_2}} = k_1. \tag{5}$$

Der nebenhergehende monomolekulare Zerfall des N_2O ist unmessbar klein.

In Tabelle 3 sind die Versuchsdaten für verschiedene Temperaturen und verschiedene Joddrucke und in Fig. 4 ihre graphische Darstellung angegeben. Man ersieht hieraus, dass beim Vervierfachen des Joddruckes (Gerade I—III) die Geschwindigkeitskonstanten sich verdoppeln.

Tabelle 3.

Joddruck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	Temperatur in ° C	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^6$	$k_1 = k_2 \cdot \sqrt{C_{J_2}}$
197·4	26	532·4	1242·0	0·1221
197·4	26	521·9	1258·0	0·0704
197·4	26	465·7	1354·0	0·00558
94·87	14	530·8	1244·0	0·08083
94·87	14	520·0	1261·0	0·04801
94·87	14	480·8	1327·0	0·00809
94·87	14	451·0	1381·0	0·00218
94·87	14	449·8	1383·5	0·00208
47·47	15	531·5	1243·0	0·05283
47·47	15	519·0	1263·0	0·03236

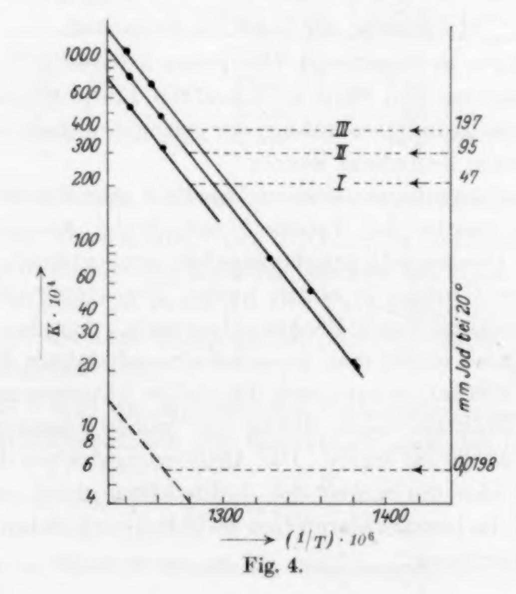


Fig. 4.

Um die Frage zu klären, ob die katalytische Wirkung des Jods allein auf die Atome zurückzuführen war oder ob es sich um eine Überlagerung der Wirkung von Atomen und Molekeln handelte, musste untersucht werden, ob auch in einem grösseren Druckintervall strenge Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Wurzel aus der Jodkonzentration herrschte. In Tabelle 4 sind Versuche angegeben, die mit einer etwa 10000 mal kleineren Jodmenge, aber bei höheren Temperaturen ausgeführt wurden. Extrapoliert man die erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe der bekannten Aktivierungswärme auf die tiefere Temperatur der Versuche von Tabelle 3, so findet man, dass die extrapolierten Werte (gestrichelte Gerade, Fig. 4) beispielsweise 100 mal kleiner sind als die k-Werte der Geraden III, was damit übereinstimmt, dass auch die Jodmenge $(100)^2$ mal geringer ist.

Tabelle 4.

Joddruck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	Temperatur in °C	$\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^6$	$k_1 = k_2 \cdot \sqrt{C_{J_2}}$
0·0199	46	643·8	1091·0	0·0651
0·0199	46	634·6	1102·0	0·0473
0·0199	46	570·4	1186·0	0·00505

Wie man sich die Katalyse durch Jod vorzustellen hat, d. h. welche Zwischenverbindungen auftreten, lässt sich nicht angeben.

c) Versuche mit Brom als Fremdstoff.

Die Reaktion in Gegenwart von Brom ist analog, d. h. sie geht über die Bromatome und führt zu denselben Endprodukten, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der geringeren thermischen Dissoziation des Broms bedeutend kleiner.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 und 6 angegeben. Der in der letzten Spalte der Tabelle 5 befindliche Ausdruck ist den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten proportional. Durch die Konstanz dieser Grössen in einem weiten Druckintervall ist der bimolekulare Charakter dieser Reaktion bewiesen. Aus den in Tabelle 6 angegebenen Daten erhält man zunächst eine scheinbare Aktivierungswärme von 58500 cal, woraus sich die wahre Aktivierungswärme der katalysierten Reaktion nach Abzug der halben Dissoziationswärme des Broms zu 35500 cal ergibt. Die Aktivierungswärme der Reaktion mit Brom ist also derjenigen der Jodreaktion gleich und dementsprechend sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten von derselben Grössenordnung.

Tabelle 5. Versuche mit Brom bei 579·5° C.

Bromdruck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	k_1	$\left(\frac{k_1}{\sqrt{P_{Br_2}}}\right)\cdot 10^4$
235·3	41·9	0·0545	35·5
92·5	21·1	0·0351	36·5
40·7	18·2	0·0209	32·8
193·1	—	0·0485	34·9 [1]

Tabelle 6. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten bei Gegenwart von Brom.

Bromdruck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	Temperatur in °C	$\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^6$	$k_1 = k_2\cdot\sqrt{C_{Br_2}}$
193·1	35·1	594·3	1153	0·08425
193·1	28·4	530·3	1245	0·00583
193·1	27·6	520·6	1261	0·00329

In der Tabelle 7 sind die Aktivierungswärmen und die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten Reaktionen für die Temperatur von 570° C zusammengestellt.

Tabelle 7.

Reaktion	Aktivierungswärme in cal	k_2 pro Minute und Mol/Liter
(N_2O-Zerfall . . .	54000)	—
N_2O-Hg	47000	1·6
N_2O-J	35500	$3{\cdot}8\cdot 10^3$
N_2O-Br	35500	$5{\cdot}6\cdot 10^3$

d) Versuche bei Gegenwart von Wasserdampf.

Obwohl der Wasserdampf den N_2O-Zerfall beschleunigt, handelt es sich hierbei nicht um eine Katalyse, sondern um einen monomolekularen Zerfall, was sowohl durch die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wie auch durch die Aktivierungswärme von 54000 cal (Tabelle 8) bewiesen wird.

In Tabelle 9 sind die experimentell bestimmten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten den theoretisch nach der Gleichung:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{B}{\varkappa\, p_{H_2O} + p_{N_2O}} \tag{6}$$

[1]) Aus den in Tabelle 6 angegebenen Versuchsergebnissen interpoliert.

berechneten Werten gegenübergestellt, wobei eine gute Übereinstimmung herrscht. Für die relative Stossaktivierungswahrscheinlichkeit[1]) ist hierbei ein Wert von 1·62, für die Konstanten $\frac{1}{k_\infty}$ und B, die in Tabelle 10 angegebenen Grössen eingesetzt worden.

Die Zahl 1·62 bezieht sich auf gleiche Drucke N_2O einerseits und H_2O-N_2O andererseits. Für gleiche Stosszahlen umgerechnet, ist die relative Stossaktivierungswahrscheinlichkeit vom Wasserdampf 1·5.

Tabelle 8. Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten bei Gegenwart von Wasserdampf.

H_2O-Druck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	Temperatur in °C	$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^6$	k_1
90·3	16·34	640·4	1095·0	0·0135
90·3	14·17	670·5	1060·0	0·037
90·3	15·38	583·5	1167·5	0·00198

Tabelle 9.

H_2O-Druck in mm bei 20°	N_2O-Druck in mm bei 20°	k_1	$k_{errechnet}$
Versuche mit Wasserdampf bei 665° C			
178·6	20·48	0·0474	0·0461
100·8	25·02	0·034	0·0346
104·0	25·51	0·0338	0·0352
54·6	13·75	0·0226	0·0225
39·9	10·02	0·0180	0·0175
Versuche mit Wasserdampf bei 671·3° C			
151·8	40·12	0·0518	0·0543
108·2	29·05	0·0422	0·0446
94·0	25·42	0·0420	0·0408

Tabelle 10.

Temperatur in °C	$\frac{1}{k_\infty}$	B
665	10·5	3470
671·3	8·44	2856

[1]) Nagasako, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 420. 1931.

e) Die Wirkung von Wasserstoff auf den N_2O-Zerfall.

Nach Versuchen von HINSHELWOOD[1]) soll bei Gegenwart von Wasserstoff der homogene Zerfall des Stickoxyduls in der Weise stattfinden,dass primär der gleiche Zerfall wie beim reinen Gas eintritt, d. h. Bildung von Stickstoff und Sauerstoff; erst sekundär folgt die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser. Hiernach müsste es möglich sein, die Stosswirkung von Wasserstoff auf Stickoxydul zu ermitteln, was wegen der geringen Masse der Wasserstoffmolekel von besonderem Interesse wäre.

Zur Reaktion gelangte ein Gasgemisch, bei dem der Partialdruck des N_2O 6 mm, der des Wasserstoffs 48 mm betrug. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 650° C ausgeführt. Nach einer Reaktionsdauer von 10 Minuten wurde nach der gleichen Methode wie bei den Versuchen mit Wasserdampf analysiert, wobei ein praktisch vollständiger Zerfall des Stickoxyduls unter Bildung von Wasser festgestellt wurde, während das reine Gas unter gleichen Bedingungen nur zu wenigen Prozenten zerfallen wäre. Dieses Ergebnis widerspricht der Feststellung HINSHELWOODS, ist aber nach den Erfahrungen der anorganischen Chemie zu erwarten.

Der N_2O-Zerfall ist also zur Bestimmung der Stosswirkung von Wasserstoff nicht geeignet.

f) Versuche bei Gegenwart von Edelgasen.

Zur Untersuchung gelangten Gemische von Stickoxydul mit Neon, Argon, Krypton und Xenon[2]). Da bei diesen Elementen eine Katalyse nicht in Frage kam, erübrigte sich eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten; aus diesem Grunde wurden die Versuche bei verschiedenen Drucken, aber gleicher Temperatur von 653° C vorgenommen.

In der Tabelle 11 sind die Resultate zusammengestellt und in Fig. 5 die $\frac{1}{k}$-Werte in Abhängigkeit vom reziproken Reaktionsdruck aufgetragen; zum Vergleich sind die entsprechenden Grössen für reines N_2O hinzugefügt.

---

[1]) HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 292. 1924. [2]) Die Edelgase Neon, Krypton und Xenon wurden uns in grosszügiger Weise von der Linde-Gesellschaft kostenlos zur Verfügung gestellt. Wir benutzen gern die Gelegenheit, um auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck zu bringen.

Tabelle 11.

p_{anf} bei 20°	k_1	$\left(\frac{1}{p}\right) \cdot 10^3$	$\frac{1}{k}$
Versuche mit Neon (33·06% N_2O)			
202·0	0·01681	4·95	59·5
87·0	0·00943	11·5	106·0
55·56	0·007576	18·0	132·0
Versuche mit Argon (33·9% N_2O)			
282·0	0·0175	3·55	57·2
203·0	0·0144	4·93	69·4
182·6	0·01244	5·48	80·4
127·9	0·00966	7·82	103·5
99·5	0·00741	10·05	113·5
72·5	0·00736	13·8	36·0
Versuche mit Krypton (31·95% N_2O)			
113·1	0·00952	8·85	105
68·2	0·00764	14·65	131
41·85	0·00722	23·9	138·5
Versuche mit Xenon (32·03% N_2O)			
266·6	0·0155	3·75	64·5
162·7	0·0117	6·15	85·5
98·0	0·00891	10·2	112·2
59·2	0·00685	16·9	146·0
Versuche mit reinem N_2O			
236·1	0·02624	4·23	38·1
121·3	0·01686	8·24	59·3
103·7	0·01476	9·65	67·8
50·3	0·00909	19·9	110·0

Fig. 5.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichen Drucken und damit der $\varkappa$-Wert mit steigendem Molekulargewicht des Fremdgases ab. Ferner zeigt sich, dass die aus Gleichung (6) folgende lineare Abhängigkeit der $\frac{1}{k}$-Werte vom reziproken Druck bei kleinen Drucken nicht mehr zutrifft, und zwar treten diese Abweichungen um so früher ein, je geringer der $\varkappa$-Wert des zugesetzten Gases ist.

Das Umbiegen der $\frac{1}{k} \Big/ \frac{1}{p}$-Kurven bei kleinen Drucken ist schon von Volmer und Fröhlich bei reinem N_2O-Zerfall beobachtet und die Ursache dieser Erscheinung auf Grund der Theorie von Rice und Ramsperger[1]) gedeutet worden. Die mittlere Lebensdauer aktiver Moleküle ist keine konstante Grösse, sondern nimmt bei kleiner werdenden Drucken zu, da die langlebigen Moleküle sich in diesem Falle prozentual mehr an der Reaktion beteiligen als bei hohen Drucken, wo sie wegen der kurzen Zeit zwischen zwei Zusammenstössen nicht zum Zerfall kommen.

Für den geradlinigen Bereich der Kurven gelten die Gleichungen:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{B}{P_{N_2O}} \quad \text{(für den reinen } N_2O\text{-Zerfall)} \tag{7}$$

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{B}{\varkappa \cdot p_f + p_{N_2O}} \quad \text{(für } N_2O\text{-Zerfall im Fremdgas)}, \tag{8}$$

wo B eine Konstante ist und $\varkappa$ die relative Stossaktivierungswahrscheinlichkeit des Fremdgases bei gleichem Druck bedeutet.

Drückt man in Gleichung (8) die Partialdrucke in Prozenten des Totaldruckes P aus, so wird:

$$\varkappa \cdot p_f + p_{N_2O} = P\left(\varkappa \frac{a}{100} + \frac{b}{100}\right) = P \cdot \varkappa',$$

wobei $\varkappa'$ die mittlere Stossaktivierungswahrscheinlichkeit der Fremdgas—Stickoxydul-Mischung darstellt. Statt Gleichung (8) hat man also:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{B}{\varkappa' \cdot P}. \tag{8'}$$

Ist P_{N_2O} beim reinen N_2O-Zerfall ein Druck, bei dem eine bestimmte Abweichung von der Geradlinigkeit vorhanden ist, so wird der gleiche Effekt bei einer Fremdgasmischung unter dem Druck P beobachtet, bei dem ein langlebiges N_2O-Molekül die gleiche Chance zum Zerfall hat wie im ersten Fall. Dies kann nicht bei gleichen Drucken

---

[1]) Rice und Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **49**, 167. 1927.

eintreten, da hierbei die Stosszahl zwar gleich, die Desaktivierungswahrscheinlichkeit aber verschieden ist: in dem einen Fall ist sie gleich Eins, in dem anderen Fall gleich $\varkappa'$. Ist $\varkappa'$ kleiner als Eins, so muss der Druck P, bei dem der gleiche Effekt beobachtet werden soll, grösser als P_{N_2O} sein, und zwar um so grösser, je kleiner $\varkappa'$ ist, d. h.

$$P = \frac{1}{\varkappa'} \cdot P_{N_2O}$$

oder

$$\varkappa' \cdot P = P_{N_2O}.$$

Führt man diese Beziehung in (8') ein, so erhält man $k = k_f$, d. h. bei gleichen Geschwindigkeitskonstanten werden gleiche Abweichungen von der Geradlinigkeit auftreten. Diese Folgerung wird durch die Experimente, wie man sieht, bestätigt, da alle Kurven bei dem gleichen Wert $\frac{1}{k} \sim 100$ bis 110 merklich von dem geradlinigen Verlauf abzuweichen beginnen.

Die eben diskutierte Tatsache ist von Bedeutung für die Berechnung der $\varkappa$-Werte. Verläuft $\frac{1}{k}$ linear mit $\frac{1}{p}$, so wird $\varkappa$ aus Gleichung (7) und (8) erhalten. Liegt aber die Geschwindigkeitskonstante k_f auf dem krummen Teil der Kurve, so kann man noch einen richtigen $\varkappa$-Wert bekommen, wenn man zwei Punkte (reines N_2O einerseits und N_2O-Fremdgas andererseits) gleicher Geschwindigkeitskonstanten miteinander vergleicht. Durch Eliminieren von $\frac{1}{k}$ aus (7) und (8) erhält man:

$$\varkappa = \frac{P_{N_2O} - p_{N_2O}}{p_f}.$$

Diese Beziehung gilt sowohl für den geradlinigen wie auch für den krummen Anteil der $\frac{1}{k} - \frac{1}{p}$-Kurve. Die relativen Stossaktivierungswahrscheinlichkeiten der Edelgase (pro Stoss umgerechnet), die auf diese Weise erhalten wurden, sind in Fig. 6 in Abhängigkeit von der Masse aufgetragen. Man ersieht hieraus, dass die Stossaktivierungs- bzw. Desaktivierungswahrscheinlichkeit mit steigender Masse des Stosspartners abnimmt. Dass $\varkappa_{Kr}$ etwas zu hoch liegt, hat wahrscheinlich den Grund darin, dass das Krypton etwas Wasserdampf enthielt[1]). Aus dem Grunde wird im folgenden

[1]) Das Gas hatte schon zu anderen Messungen gedient und war, wie sich nachträglich herausstellte, mit feuchter Luft verunreinigt worden. Während bei unserer Methode des Füllens Stickstoff und Sauerstoff zwangsläufig entfernt wurden, blieb der Wasserdampf im Krypton zurück. Setzt man einen Gehalt von 3% Wasserdampf in Rechnung, so würde der $\varkappa$-Wert des Kryptons auf etwa 0·2 fallen, wodurch die beobachtete Diskrepanz erklärt ist.

der Wert von 0·18 angegeben, der sich aus der Kurve ablesen lässt. In Tabelle 12 sind sämtliche bisher bestimmten $\frac{\varkappa}{\text{Stoss}}$-Werte zusammengestellt, wobei in der dritten Spalte noch die absoluten Stossausbeuten enthalten sind, die durch Division von $\varkappa$ durch die Zahl 190 erhalten werden. Nach VOLMER und FRÖHLICH führen nämlich nicht alle Gelegenheiten, sondern nur der Bruchteil $^1/_{190}$ zum Austausch zwischen Translations- und Schwingungsenergie.

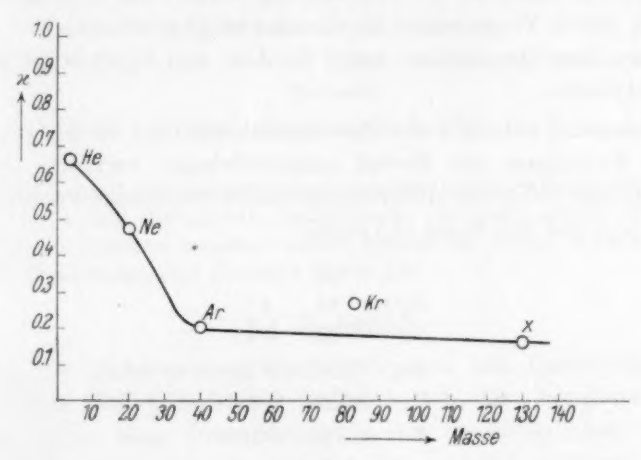


Fig. 6.

Tabelle 12.

Fremdgas	$\frac{\varkappa}{\text{Stoss}}$	Absolute Stossausbeute
H_2O	1·50	$^1/_{127}$
CO_2	1·32	$^1/_{145}$
N_2O	1·00	$^1/_{190}$
N_2	0·24	$^1/_{800}$
O_2	0·23	$^1/_{830}$
He	0·66	$^1/_{290}$
Ne	0·47	$^1/_{400}$
Ar	0·20	$^1/_{935}$
Kr	(0·18)	($^1/_{1054}$)
X	0·16	$^1/_{1160}$

Zusammenfassung.

Es wurde der N_2O-Zerfall bei Gegenwart der Fremdgase Hg, J_2, Br_2, H_2O, H_2, Ne, Ar, Kr, X untersucht.

Durch Bestimmen der Aktivierungswärme, der Druckabhängigkeit und durch Vergleichen der Geschwindigkeitskonstanten mit k_∞ ergab sich, dass Quecksilber, sowie die Jod- und Bromatome den Zerfall katalysieren.

Wasserstoff reduziert das Stickoxydul, während bei Gegenwart der übrigen Fremdgase der Zerfall monomolekular verläuft. Die Bestimmung der relativen Aktivierungswahrscheinlichkeiten für gleiche Drucke ($\varkappa_p$) und pro Stoss ($\varkappa_s$) ergab:

	$\varkappa_p$	$\varkappa_s$
H_2O	1·62	1·5
Ne	0·44	0·47
Ar	0·183	0·20
Kr	0·236	0·18
X	0·147	0·16

Einige Bemerkungen über den Dampfdruck des Caesiums.

Von

J. H. de Boer und C. J. Dippel.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

(Eingegangen am 13. 3. 33.)

Die Diskussion der in der Literatur angegebenen Dampfdruckformel für Caesium ergibt, dass die relativen Dampfdrucke am besten aus der Formel von LANGMUIR und KINGDON berechnet werden können, die Formel von KRÖNER aber vorläufig die zuverlässigsten absoluten Werte gibt.

§ 1. Einleitung.

Für die Untersuchung der Adsorption von Caesiumdampf an sublimierten CaF_2-Schichten[1]) bedurften wir der Dampfdruckformel des Caesiums. Eine Orientierung in der diesbezüglichen Literatur ergab als Resultat, dass der relative Dampfdruck in einem gewissen Temperaturgebiet ziemlich genau bekannt ist, die verschiedenen Untersucher aber ganz verschiedene absolute Werte angeben. Eine Zusammenstellung einiger Daten gab uns Anlass zu folgenden kritischen Bemerkungen.

§ 2. Die Wahl der Dampfdruckformel zur Berechnung der relativen Dampfdrucke.

Der Dampfdruck von Caesium ist von HACKSPILL[2]), KRÖNER[3]), SCOTT[4]) und LANGMUIR und KINGDON[5]) gemessen worden. In Tabelle 1 haben wir die formelmässigen Resultate der drei letztgenannten Untersuchungen zusammengestellt (nach der Formel: $\log p_{\mathrm{mm}} = -\frac{A}{T} + B$[6]).

Wie man aus der Tabelle 1 sieht, gilt nur die Formel (III) für das uns interessierende Temperaturgebiet von 0° bis 25° C. Die Formeln (I) und (II) muss man über den Schmelzpunkt des Caesiums

[1]) Vgl. folgende Abhandlung: J. H. DE BOER und C. J. DIPPEL, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 278. 1933. [2]) L. HACKSPILL, C. r. **154**, 877. 1912. [3]) A. KRÖNER, Ann. Physik (4) **40**, 438. 1913. [4]) D. H. SCOTT, Phil. Mag. **47**, 32. 1924. [5]) I. LANGMUIR und K. H. KINGDON, Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 61. 1925. [6]) Vgl. C. ZWIKKER, Physica **8**, 241. 1928. EGERTON, Phil. Mag. **48**, 1048. 1924. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 211, 231. 1930.

Tabelle 1. Dampfdruckformel des Caesiums nach Kröner, Scott und Langmuir.

Untersucher	Dampfdruckformel	Temperaturgebiet	Korrigierte Formel für $T < 301{\cdot}5°$ abs.
Kröner[1]. . .	(I) $\log p_{mm} = -\frac{3965{\cdot}5}{T} + 7{\cdot}1650$	250°—350° C	(IV) $\log p_{mm} = -\frac{4075}{T} + 7{\cdot}53$
Scott	(II) $\log p_{mm} = -\frac{3753}{T} + 7{\cdot}256$	48°—114° C	(V) $\log p_{mm} = -\frac{3862{\cdot}5}{T} + 7{\cdot}62$
Langmuir u. Kingdon	(III) $\log p_{mm} = -\frac{3992}{T} + 7{\cdot}53$	0°—80° C	

28·5° C hinaus durch Anbringung einer Korrektion für die Schmelzwärme nach unten extrapolieren. Diese ist nach Rengade[2]) 500·6 cal/gAtom. Die Werte von Langmuir und Kingdon haben wir nicht korrigiert, weil sie teilweise in diesem Temperaturgebiet experimentell bestimmt sind. Man erhält also die Formeln (IV) und (V) von Tabelle 1.

Die relativen Dampfdrucke werden durch den Faktor A bedingt. Die Scottschen korrigierten A-Werte liegen ungefähr 3 % niedriger, die Krönerschen ungefähr 2 % höher, als die Werte von Langmuir. Tabelle 2 zeigt zum Überfluss, dass wir für unseren Zweck am besten $\frac{p}{p_0}$ nach der Formel von Langmuir und Kingdon berechnen, mit einer Genauigkeit von zwei Dezimalstellen.

Tabelle 2. Relativer Dampfdruck des Caesiums für verschiedene Temperaturverhältnisse.

Temperaturverhältnis	Nach Kröner		Nach Scott		Nach Langmuir	Mittelwert
	Formel (I)	Formel (IV) (korr.)	Formel (II)	Formel (V) (korr.)	Formel (III)	von (IV), (V) und (III)
0° : 20°	0·102	0·096	0·115	0·108	0·100	0·101
6° : 20°	0·209	0·201	0·228	0·218	0·207	0·209
11° : 20°	0·373	0·363	0·384	0·382	0·370	0·372
15° : 20°	0·582	0·574	0·599	0·591	0·580	0·582
19° : 20°	0·899	0·896	0·904	0·901	0·898	0·898

[1]) Berechnet von H. Rowe, Phil. Mag. **3**, 544. 1927. [2]) Rengade, C. r. **156**, 1897. 1913.

Oberhalb des Schmelzpunktes haben wir gelegentlich ebenfalls die Formel von LANGMUIR und KINGDON gebraucht, erstens weil ihre Bestimmungsmethode für relative Bestimmungen wohl die genaueste ist, zweitens weil — wie aus den Konstanten A sich ergibt — die nach ihrer Formel berechneten relativen Dampfdrucke bis auf 1·5% übereinstimmen mit den nach KRÖNERS Formel (I) berechneten, die SCOTTsche Formel (II) aber etwa 14% abweichende Werte gibt.

§ 3. Die absoluten Werte des Dampfdruckes.

ROWE[1]) hat in einer referierenden Arbeit gezeigt, wie stark die absoluten Werte des Dampfdruckes von Caesium voneinander abweichen. Tabelle 3 ist ein Auszug aus der von ihm berechneten ausführlichen Tabelle.

Tabelle 3.

Temperatur °C	Vergleichende Zusammenstellung der Dampfdruckwerte in mm, berechnet nach		
	KRÖNER Formel (I)	SCOTT Formel (II)	LANGMUIR Formel (III)
20	$4{\cdot}32 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}82 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$
68	$3{\cdot}46 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}79 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
113·5	$8{\cdot}09 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}53 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$
200	$7{\cdot}06 \cdot 10^{-2}$	0·21	0·12
Siedepunkt extrapoliert	652° C	585° C	585° C

Es ergibt sich, dass die Werte nach KRÖNER am niedrigsten sind, die LANGMUIRschen Werte sind ungefähr zweimal so gross, die Formel von SCOTT gibt noch höhere Werte. KRÖNER hat statisch mit einem Differentialmanometer nach RAYLEIGH die Druckerhöhung gemessen, welche eintritt, wenn man Caesium in ein bestimmtes Volumen N_2 hineinbringt. Der Cs-Behälter wird 6 Stunden bei 450° bis 500° C entgast, um Verunreinigung durch H_2 zu vermeiden. Die Messergebnisse bei steigender und sinkender Temperatur stimmen gut überein, so dass sie in erster Instanz uns zuverlässig vorkommen. Der extrapolierte Siedepunkt nähert sich ziemlich gut dem experimentell bestimmten (670° C, RUFF und JOHANNSEN[2])).

SCOTT hat seine Messungen mit einem Quarzfadenmanometer gemacht. Er misst bei einem Restgasdruck, der bedeutend höher ist,

[1]) H. ROWE, loc. cit. [2]) O. RUFF und JOHANNSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3601. 1905.

als der zu messende *Cs*-Dampfdruck. Seine Messresultate liegen zwischen $3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ bis $3{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ mm, und besonders bei den niedrigen Werten kann man wegen der Reaktion von Caesium mit Glas Fehler erwarten, wobei, wie in folgender Abhandlung gezeigt werden wird, in diesem Temperaturgebiet Wasserstoff entsteht. Überdies ist es möglich, dass die an dem Quarzfaden befestigten Eisendrähte *Cs* aufnehmen. Diese Bemerkungen machen es nicht unwahrscheinlich, dass die Bestimmungen zu hoch ausgefallen sind, wie auch Rowe annimmt.

Langmuir und Kingdon berechnen den Dampfdruck aus dem positiven Ionenstrom, der in einem mit Caesiumdampf von bestimmter Temperatur gefüllten Gefäss gemessen wird, worin sich ein auf 1500° K erhitzter, von einem negativ geladenen Zylinder umgebener *W*-Draht befindet. Der Dampfdruck berechnet sich aus der Formel:

$$p_{\mathrm{bar}} = \frac{i_+ \sqrt{2 \pi m k T}}{e}$$

(i_+ in A/cm², m = Masse eines Atoms). Dies ist also eine indirekte, aber sehr empfindliche Methode, weshalb wir die hiermit erhaltenen Resultate, wie gesagt, für die Berechnung der relativen Dampfdrucke angewandt haben.

Rowe hat schon bemerkt, dass die Werte von Langmuir und Kingdon zweimal so hoch sind, als diejenigen von Kröner, und dass auch bei den Dampfdruckbestimmungen von Rubidium, die von Killian[1]) nach der Methode des positiven Ionenstromes gemessenen Dampfdrucke zweimal höher sind, als z. B. diejenigen von Scott. Er erklärt dies durch einen systematischen Fehler und nimmt an, dass das positive *Cs*-Ion, wenn es den *W*-Faden verlässt, nicht einfach, sondern doppelt geladen ist. Dies ist an sich sehr unwahrscheinlich, wenn man in Betracht zieht, dass das Ionisationspotential eines *Cs*-Ions 23·4 Volt beträgt[2]), also weit höher ist, als die Elektronenaffinität des Wolframs (4·7 Volt). Überdies machen die Untersuchungen von Ives[3]) es vielmehr wahrscheinlich, dass bei niedrigen Temperaturen Molekülionen den Wolframfaden verlassen. Dies würde unterhalb 60° C zur Annahme von zu niedrigen Werten zwingen.

Unseres Erachtens kann man vielleicht den Unterschied zwischen den Langmuirschen und Krönerschen Werten erklären durch An-

---

[1]) Th. J. Killian, Physic. Rev. **27**, 578. 1926. [2]) Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIII, Teil 1, S. 107. 1933. [3]) H. E. Ives, J. Franklin Inst. **201**, 47. 1926.

nahme einer grösseren Oberfläche des *W*-Fadens als LANGMUIR und KINGDON in Rechnung setzten. Letztere rechnen anscheinend mit der mikroskopisch bestimmten Oberfläche, aber es ist durchaus wahrscheinlich, dass der *W*-Faden, wie die meisten sogenannten glatten Oberflächen, molekular betrachtet, grösser ist. Dies würde einen kleineren i_+ bedingen und also auch einen kleineren Dampfdruck. Jedenfalls ist die unbekannte Oberfläche des *W*-Fadens ein unbestimmter Faktor in der Formel zur Berechnung von p[1]).

Vorläufig scheint es uns also am zuverlässigsten, für die absoluten Werte des Dampfdruckes die Formel von KRÖNER zu benutzen, obwohl die bestehenden Unstimmigkeiten einer eingehenden experimentellen Prüfung bedürfen.

Wie gesagt, ist die Genauigkeit der relativen Werte bei der LANGMUIRschen Methode wohl die grösste, so dass wir wohl bei deren Anwendung in nachfolgender Publikationsreihe über die Adsorption von Caesiumdampf in dieser Hinsicht keinen grossen Fehler machen.

[1]) Vgl. in dieser Hinsicht die Bestimmung der absoluten Grösse von Metalloberflächen, welche von O. ERBACHER ausgeführt wurde (Naturw. **20**, 944. 1932. Z. physikal. Ch. (A) **163**, 215. 1933).

Eindhoven, 31. Dezember 1932.

Die Adsorption von Caesium an Calciumfluoridschichten.

Von

J. H. de Boer und C. J. Dippel.

(Experimentell mitbearbeitet von J. A. OTTEN.)

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 3. 33.)

Es wird die Adsorption von Cs an CaF_2 untersucht und die Fehlerquellen besprochen. Die Ergebnisse deuten auf mehratomare Adsorption hin. Es überlagern sich verschiedene Effekte.

§ 1. Einleitung.

Es hat sich herausgestellt[1]), dass Jod an vakuumsublimierten Salzschichten, früheren Anschauungen zuwider[2]), keine Adsorption in mehreren Schichten gibt. Die Deformierbarkeit des Jods scheint also zu klein zu sein, als dass die erste durch Polarisation entstandene Dipolschicht weitere Moleküle in dem Masse polarisieren kann, dass auch diese Moleküle adsorbiert werden. Um die prinzipielle Frage beantworten zu können, ob durch induzierte Polarisation neutraler und dipolfreier Atome oder Moleküle eine mehrmolekulare Adsorptionsschicht herausgebildet werden kann, erschien es uns wichtig, das Atom mit der grössten Polarisierbarkeit in dieser Hinsicht zu untersuchen. Es ist dies das Caesiumatom, dessen Deformierbarkeit den besonders hohen Wert von $46 \cdot 10^{-24}$ aufweist[3]). Der Dampfdruck des

---

[1]) J. H. DE BOER, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 300. 1932. **17**, 161. 1932. **20**, 11. 1933. [2]) J. H. DE BOER, Pr. Acad. Amsterdam **31**, 906. 1928. Physica 8, 145. 1928. Z. physikal. Ch. (B) **13**, 134. 1931. [3]) Diesen Wert kann man aus den von H. FREUDENBERG (Z. Physik **67**, 417. 1931) bestimmten Wert für die Dissoziationsenergie des $Cs_2^{\cdot}$ in $Cs^{\cdot}$ und Cs berechnen, wenn man annimmt, dass im $Cs_2^{\cdot}$ das Cs-Atom durch das $Cs^{\cdot}$-Ion polarisiert und gebunden wird. Die Dissoziationsenergie ist dann: $\varphi = \frac{\alpha e^2}{2 d^4}$. Setzt man für d (Abstand Cs—$Cs^{\cdot}$) die Summe der Radien, also $d = 2{\cdot}55 + 1{\cdot}65 = 4{\cdot}2$ Å, so findet man mit Hilfe des von FREUDENBERG gefundenen Wertes $\varphi = 1{\cdot}05$ Volt, für die Polarisierbarkeit $\alpha = 46 \cdot 10^{-24}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem für Natriumatome aus der Refraktion abgeleiteten Wert $\alpha = 24 \cdot 10^{-24}$ und genügt auch der HERZFELDschen Bedingung, dass der Refraktionswert bei Metallatomen grösser als das Atomvolumen

Caesiums[1]) ermöglicht noch eine Adsorptionsuntersuchung im gewöhnlichen Temperaturbereich. Aus Untersuchungen der photoelektrischen Eigenschaften des adsorbierten Caesiums[2]) wissen wir ja schon, dass die Adsorptionsschichten sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, ausbilden, während auch Hinweise auf den mehratomaren Charakter der Caesiumadsorption dabei vorliegen.

§ 2. Qualitative Beobachtungen.

Wenn man in einem Gefäss in bekannter Weise eine vakuumsublimierte CaF_2-Schicht herstellt, dann eine kleine Menge Caesiummetall so hineinsublimiert, dass noch kein Caesium auf das CaF_2 kommt, und sofort durch Einstellung in Wasser das Caesiummetall auf einer etwas niedrigeren Temperatur als die CaF_2-Oberfläche hält, so beobachtet man nach einigen Stunden eine allmählich tiefer werdende Blaufärbung des CaF_2. Im Laufe einiger Tage (abhängig von den Abmessungen und besonders vom Durchmesser des Gefässes) ist die Farbe tiefblau geworden.

Dieser Vorgang kann rückgängig gemacht werden, indem man die CaF_2-Oberfläche erhitzt (z. B. 100° C); im Laufe weniger Stunden verschwindet das adsorbierte Cs und kondensiert in den kälteren Teilen des Gefässes. Auch aber, wenn man einen Teil des Gefässes auf flüssige Lufttemperatur bringt, die CaF_2-Oberfläche aber auf Zimmertemperatur hält, nimmt die Blaufärbung wieder langsam ab, es dauert jedoch einige Tage, bis sie ganz verschwunden ist.

Es findet hier also ein reversibler Adsorptionsvorgang statt. Öffnet man das Gefäss, so verschwindet im Augenblick die blaue Farbe, indem das Cs direkt oxydiert wird.

§ 3. Prinzip der Untersuchungsmethode.

Da die Gleichgewichte sich alle sehr langsam einstellen (dem niedrigen Dampfdruck des Cs zufolge; er ist bei Zimmertemperatur von der Grössenordnung 10^{-8} cm), kann die früher für die Jodadsorption beschriebene Methode nur dann angewendet werden, wenn beide Teile

---

sein muss (K. F. Herzfeld, Physic. Rev. **29**, 70. 1927). Aus dem hier berechneten Wert für Cs: $\alpha = 46 \cdot 10^{-24}$ folgt doch, dass $R = 116$ cm³ ist, während das Atomvolumen 70·4 cm³ beträgt.

[1]) Vgl. die vorangehende Mitteilung: J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 273. 1933. [2]) J. H. de Boer und M. C. Teves, Z. Physik **65**, 489. 1930. **73**, 192. 1931. **74**, 604. 1932.

der Untersuchungslampen (CaF_2-Oberfläche und Cs-Seite) getrennt in zwei Thermostaten während längerer Zeit auf konstanter Temperatur gehalten werden können. Die ersten Versuchsreihen haben wir mit zwei konzentrisch gebauten Thermostaten gemacht, wobei die U-förmigen Lampen mit dem CaF_2-Schenkel in den Thermostaten mit der höchsten Temperatur (20° C) und mit dem Cs-Schenkel in den von 0° bis 19·5° C wechselnden anderen Thermostaten gehängt wurden. Diese Anordnung hatte aber verschiedene Nachteile, und zwar: 1. können die Lampen schwierig reproduzierbar hergestellt werden und ist maschinelle Einschmelzung der Drahtgestelle unmöglich; 2. befindet sich ein grosser Teil der Lampen auf wechselnder Zimmertemperatur, was besonders unangenehm ist, wenn die Temperatur des Cs oberhalb der Zimmertemperatur liegt; 3. kann in dieser Weise nur ein Punkt der Isotherme auf einmal bestimmt werden; 4. geht die Gleichgewichtseinstellung nur einigermassen schnell vor sich, wenn auch das Verbindungsstück der beiden Teile der Lampen genügend weit ist (Durchmesser 5 cm), was zu unbequemen Lampentypen führt.

Es wurde deshalb eine Thermostatenbatterie angeordnet, wobei einem grossen Thermostaten von 20° C verschiedene kleinere für Temperaturen zwischen 0° und 19·5° C gegenüberstehen, und wobei die in gerader Form ausgeführten 5 cm weiten und ungefähr 30 cm langen Lampen durch die ausnehmbaren Zwischenwände hindurchgesteckt werden können. Diese Anordnung[1]) arbeitet vorzüglich, die Temperaturen wurden bis auf 0·01° C konstant gehalten.

§ 4. Die Bestimmung des Caesiums.

Wir haben das Cs als $CsOH$ jodometrisch bestimmt. Dazu wurde das aus dem adsorbierten Cs gebildete $CsOH$ mit einer bestimmten Menge Salzsäure versetzt und die überschüssige Salzsäure zurücktitriert. Es handelt sich hier um Mengen von etwa 1 bis 50 μÄquiv. Alkali; dazu wurde 5 cm³ 0·01 norm. HCl zugefügt, worauf 5 cm³ 0·1 norm. KJ, 5 cm³ 0·01 mol. KJO_3 und 2 cm³ Stärkelösung (nach Treadwell) zugegeben werden. Nach $^1/_2$ Stunde titriert man mit 0·002 norm. Thiosulfat, das jodometrisch auf KJO_3 als Urtitersubstanz gestellt wurde. Der Unterschied gegenüber dem Verbrauch einer gleichen Menge Salzsäure gibt die Menge $CsOH$. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass die gewöhnlich vorkommenden CO_2-

[1]) Siehe für die nähere Beschreibung dieser Anordnung C. J. Dippel, Chem. Weekbl. **30**, 193. 1933.

Mengen die Bestimmung in keiner Weise beeinträchtigen, und dass auch, wenn alles $CsOH$ in Cs_2CO_3 übergegangen ist, der richtige Wert ohne weiteres gefunden wird.

§ 5. Fehlerquellen bei der Alkalitätsbestimmung.

Es fragt sich nun, durch welche Ursachen die Alkalitätsbestimmungen beeinträchtigt werden können. In Frage kommen: 1. die alkalische Reaktion der Glasoberfläche; 2. als Dampf vorhandenes Cs; 3. die Adsorption von Cs an Glas; 4. die Bildung von Cs_2O, $CsOH$ usw. durch Einwirkung von Cs auf Glas oder Restgase; 5. eine eventuelle alkalische Reaktion des vakuumsublimierten CaF_2.

Ad 1. Die alkalische Reaktion der Glasoberfläche ist abhängig von der Glassorte. Es wurde mit einer ziemlich resistenten Sorte Kalkglas gearbeitet. Dabei ist noch immer die Alkalität von der Vorgeschichte des Glases abhängig. Die totalen Alkalitätsmengen für die ganze Oberfläche variieren zwischen 0·0 und 1·5 μgÄquiv., sind also klein. Es wurde gefunden, dass durch eine Vorbehandlung der Lampen mit Bichromatschwefelsäure die Alkalitätsmengen verringert und die individuellen Schwankungen kleiner gemacht werden.

Ad 2. Die Dampfdrucke des Cs sind so niedrig, dass hierfür keine Korrektion angebracht zu werden braucht.

Ad 3. Durch verschiedene Versuchsreihen wurde festgestellt, dass eine Adsorption von Cs an Glas unsere Bestimmungen nicht beeinträchtigt. Es waren die gefundenen Alkalitäten unabhängig von dem gebrauchten Cs-Dampfdruck, so dass sie nur der Glasalkalität zuzuschreiben sind. In Tabelle 1 sind einige Zahlen angeführt.

Tabelle 1.

Versuch	Relativer Cs-Druck $\frac{p}{p_0}$	Gefundene Alkalität μgÄquiv.
1	0·00	1·0
	0·21	1·6
	0·81	1·8
2	0·00	0·0
	0·21	1·0
	0·81	0·9

In beiden Versuchsreihen hat wohl die Alkalität durch Cs zugenommen, die Zunahme ist aber vom Druck unabhängig, sie ist einer der Ursachen des nächsten Punktes zuzuschreiben.

Ad 4. Dieser Punkt ist sehr wichtig und hat uns grosse Schwierigkeiten gemacht. Die Fehler, die man hier machen kann, hängen sehr von der Arbeitsmethode ab. Die Einwirkung von *Cs* auf die Bestandteile des Glases kommt im allgemeinen erst bei erhöhter Temperatur in Betracht; bei gewöhnlicher Temperatur stören die letzten Spuren der am Glas adsorbierten Gase, die trotz guter Evakuierung nicht entfernt worden sind (siehe Zahlen der Tabelle 1) und besonders die Wasserdampfspuren, die aus der Pumpleitung zuströmen können und auf die wir in § 6 zurückkommen.

Um möglichst frei von den an Glas adsorbierten Restgasen zu werden, wurden die Lampen $^1/_2$ Stunde bei 450° C und dann $^1/_2$ Stunde bei 300° C gepumpt, worauf sie unter stetiger Evakuierung langsam abgekühlt wurden[1]).

Wie in § 6 beschrieben wird, muss nach dem Eindestillieren des Caesiums dieses von der CaF_2-Seite wieder zurücksublimiert werden, bevor die Lampen in den Thermostaten gestellt werden. Dabei hat es sich ergeben, dass das *Cs* auf Glas einwirkt und Cs_2O bildet. Es muss die Temperatur bei diesem Akt also so niedrig wie möglich gewählt werden und die Zeit so kurz wie möglich. Tabelle 2 gibt einige Zahlen, die die Einwirkung illustrieren.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Behandlung in °C	Alkalität in μÄquiv.
1a	5 Stunden mit *Cs* auf 100	2·8
1b	5 „ „ „ „ 300	15·0
1c	Blanko ohne *Cs*	1·5
2a	4 Stunden mit *Cs* auf 100	2·0
2b	10 „ „ „ „ 100	4·9
2c	10 „ „ „ „ 50	3·75

Da die Zeit für die Rücksublimierung bei 100° C praktisch maximal 4 Stunden betragen muss, ist die Korrektion noch nicht sehr erheblich, aber immer noch stark zu berücksichtigen. Besonders diese Einwirkung macht für jede definitive Versuchsreihe eine experimentelle Bestimmung dieser Korrektion nötig.

Bei dieser Einwirkung auf Glas findet eine Gasentwicklung statt; in Fig. 1 ist die Gasentwicklung bei einer Einwirkung von *Cs* auf

1) S. Dushman, High Vacuum, S. 157, 158. 1922.

400 cm² Kalkglas bei 100° C (Volumen 1150 cm³) aufgetragen. In 20 Stunden hat sich bei diesem Versuch 0·6 μMol Gas gebildet; es ergab sich, dass es reiner Wasserstoff war. Anscheinend reagiert das Cs mit den noch im Glas vorhandenen Wassermengen. Die Wasserstoffentwicklung geht bei höheren Temperaturen schneller vor sich; bei etwa 200° C ist sie von der Grössenordnung 0·5 μMol H_2 pro Stunde, bei 300° C etwa 2 μMol H_2 pro Stunde. Wir dürfen also bei der Vorbereitung der Messungen nicht höher als 100° C erhitzen, wenn schon Cs da ist, und müssen die Zeit der Erhitzung kurz wählen.

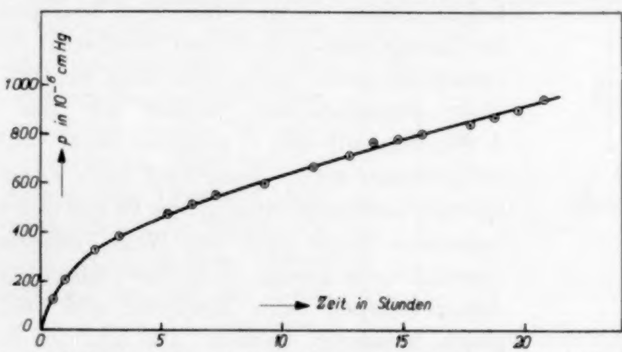


Fig. 1. Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Caesium auf 400 cm² Kalkglas bei 100° C (Volumen 1150 cm³).

Ad 5. Man könnte erwarten, dass durch die Bedeckung eines grossen Teils der Glaswand mit CaF_2 die Alkalität verringert werden würde. Andererseits aber kann die CaF_2-Oberfläche selbst eine kleine Alkalität bedingen, da beim Sublimieren des CaF_2 von den Wolframfäden sich in geringem Masse etwas Ca und Wolframfluorid bilden kann, welche geringe Mengen sich zwar grösstenteils an der Glaswand wieder zu W und CaF_2 umsetzen, jedoch immer die Möglichkeit geben, dass etwas Ca zurückbleibt und zu einer Alkalität Anlass gibt. Diese Möglichkeit ist um so kleiner, je nachdem das Salz schneller sublimiert wird, macht aber auch, ebenso wie Punkt 4 dieses Paragraphen, eine Kontrolle der Alkalitätskorrektion immer notwendig.

§ 6. Die Vorbereitung der Lampen.

Ausgedehnte Vorversuche haben ergeben, dass jedenfalls die Arbeitsmethode so gewählt werden muss, dass alle Glasteile, die mit Cs in Berührung kommen können, vorher auf die schon beschriebene Weise heissgepumpt werden müssen, nicht nur wegen Alkalitätsfehler,

sondern auch deshalb, weil sonst Gase gebildet werden, die die spätere Gleichgewichtseinstellung sehr stark hemmen würden. Die zuletzt gewählte Lampenform ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Lampe wird durch *A* evakuiert; nach dem Heisspumpen, wobei der *Cs*-Behälter[1]) *B* unten aus dem Ofen herausragt, wird die Verbindung mit *B* hergestellt, indem man mit der Eisenkugel *C* den gläsernen Verschluss *D* zerbricht. Jetzt wird das *Cs* bei 300° C in die eigentliche Lampe *E* hineinsublimiert (Dauer etwa $^1/_2$ Stunde). Es befindet sich jetzt auch *Cs* bei *F*. Dieses *Cs* muss nun nach dem unteren Teil der Lampe zurücksublimiert werden[2]). Dazu wird zuerst bei *A* die Lampe und dann bei *G* das untere Rohr abgeschmolzen, worauf der Teil *F* 2 bis 4 Stunden auf 100° C gehalten wird, während *E* kaltgeblasen wird. Jetzt wird der *Cs*-Teil (*E*) auf flüssige Lufttemperatur gebracht und das CaF_2 auf bekannte Weise nach der Wand sublimiert. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die verschiedenen Lampen einer Messreihe alle vollkommen gleich behandelt werden. Die Lampen sind jetzt fertig, um in die Thermostatenbatterie eingestellt zu werden.

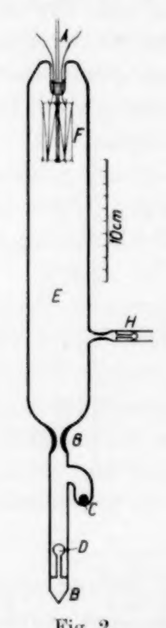


Fig. 2. Schematische Darstellung des Adsorptionsgefässes.

Trotz gleicher Behandlung kamen doch noch erhebliche Abweichungen vor. Manchmal wurde beim Öffnen der Lampe, nachdem das *Cs* von *F* nach *E* zurücksublimiert war, eine erstaunlich grosse Alkalität bei *F* gefunden (z. B. 5 bis 15 μÄquiv.). Noch schlimmer wurde dies, wenn beim Rücksublimieren des *Cs* die Lampe noch mit der Pumpe verbunden war; es bildete sich dabei sogar ein weisser *CsOH*-Beschlag bei *F* (20 μÄquiv.). Es stellte sich heraus, dass kleine Mengen Wasserdampf, die aus der Pumpleitung trotz Anwesenheit eines durch flüssige Luft gekühlten Kühlers zuströmen, die Ursache dieser grossen Störung waren. Diese

[1]) Das *Cs* ist aus Cs_2CrO_4 und *Zr* hergestellt (J. H. de Boer, J. Broos und H. Emmens, Z. anorg. Ch. **191**, 113. 1930) und in einer Menge von etwa 50 mg in *B* hineindestilliert. [2]) Hätte man erst das CaF_2 vom Fadengestell nach *F* sublimiert, so würde schon jetzt eine vorzeitige Adsorption stattgefunden haben, die rückgängig hätte gemacht werden müssen, was schwieriger geht als das Rücksublimieren vom Glas.

Störung konnte durch Zwischenschaltung einer Menge *Cs*-Metall im Knick der Pumpleitung und durch Konstanthalten des flüssigen Luftniveaus um den Kühler vollständig vermieden werden.

§ 7. Das Öffnen der Lampen nach erfolgter Adsorptionseinstellung.

Nach erfolgter Adsorptionseinstellung (siehe § 8) müssen die Lampen geöffnet werden, um das Caesium in titrierbare Verbindungen überzuführen. Anfänglich wurden die Lampen durch Zerbrechen der Abschmelzstelle *A* geöffnet, also mit gewöhnlicher Luft gefüllt. Bei der jodometrischen Titration beobachteten wir dabei immer eine Nachfärbung, welche die Bestimmung des richtigen Endpunktes schwierig macht. Sie wird dadurch verursacht, dass bei der Luftoxydation des Caesiums sich direkt Caesiumperoxyde bilden, die mit Wasser H_2O_2 liefern. Diese Peroxydbildung ist bei der Luftoxydation auch nicht zu vermeiden, da die primäre Reaktion der Oxydation direkt ein Peroxyd liefert[1]).

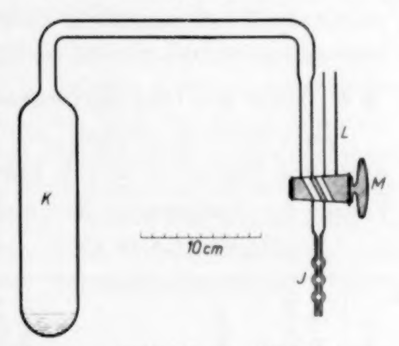


Fig. 3. Apparat zum Einlassen von Wasserdampf in das Adsorptionsgefäss.

Um diese Peroxydbildung ganz zu vermeiden, haben wir die Lampen unter sorgfältiger Vermeidung von Sauerstoff mit Wasserdampf gefüllt. Dazu wurden die Lampen mit dem Ansatz *H* versehen, und es wurde ein mit luftfreiem Wasser gefülltes Reservoir (Fig. 3) mittels der langen engen Kapillare *J* mit *H* (Fig. 1) angeschlossen. Das Reservoir *K* war vorher durch *J* evakuiert, wobei *K* auf flüssiger Lufttemperatur gehalten wurde. Nach der Verbindung mit *H* wird durch Drehen des Hahnes *M* die sich in *H* und *J* befindende Luft entfernt, worauf der Verschluss in *H* zerbrochen wird und durch Umstellen von *M* Wasserdampf zugelassen wird. Durch die Zwischenschaltung von *J* erfolgt der Wasserdampfzutritt so langsam, dass man eine sehr allmähliche Entfärbung der blauen Adsorptionsschicht beobachtet. Durch *L* wird jetzt CO_2-freie Luft eingelassen, worauf erst jetzt die Lampe aus dem Thermostaten herausgeholt wird; sie wird dann geöffnet, das *CsOH* wird gelöst und titriert, wobei jetzt keine Nachfärbung die Bestimmung stört.

[1]) Vgl. F. Haber und H. Sachsse, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 831. 1931.

Folgender Versuch illustriert, wie gross der Fehler bei einer Öffnung mit trockener Luft sein kann. Es wurden von zwei gleichen Lampen die eine (*a*) mit trockener Luft, die andere (*b*) mit Wasserdampf oxydiert; dabei färbte *a* sich dunkelbraun (Peroxyd), *b* weiss ($CsOH$). Von beiden Lampen wurden die CaF_2- und adsorbiertes Cs enthaltenden Teile mit 5 cm³ 0·01 norm. Salzsäure, KJ und Stärke (siehe § 4), aber ohne KJO_3 behandelt. Bei *a* färbte sich die Lösung blau; nach 40 Minuten verbrauchte sie 1·8 cm³ 0·002 Thiosulfat, worauf sie sich wieder direkt färbte; bei *b* blieb die Lösung farblos. Bei *a* wurde also 3·6 μGrammatom Cs vorgetäuscht (dadurch, dass kein KJO_3 hinzugefügt wurde, ist das wirklich vorhandene Cs nicht mittitriert).

§ 8. Dauer der Gleichgewichtseinstellung und Reproduzierbarkeit.

Es wurden 21 Lampen mit CaF_2 versehen (3·5 mg); 6 Lampen wurden 2 Tage, 6 andere 3 Tage und nochmals 6 andere 5 Tage in

Tabelle 3. Temperatur des CaF_2: $t_0 = 20{\cdot}00°$ C. Temperatur der Cs-Hälfte: $t = 19{\cdot}50°$ C. Relativer Cs-Druck: $\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}95$.

Nr. der Lampen	Dauer der Gleichgewichtseinstellung	cm³ Thiosulfat a	Titer des Thiosulfats	Thioverbrauch der angewandten Säuremenge b	$b - a$	$(b-a)\cdot$ Titer $= c$ μg Äquivalent	c der CaF_2 — Lampen — c der Blankolampen $= \mu$g Atom adsorbiertes Cs m	Mittelwert von m
1	5 Tage	16·40	$1{\cdot}963 \cdot 10^{-3}$	24·74	8·34	16·38	14·8	15·5 ± 0·2
2		16·09			8·65	16·98	15·4	
3		15·98			8·76	17·20	15·6	
4		16·20			8·54	16·77	15·1⁵	
5		15·80			8·94	17·55	15·9	
6		15·60			9·14	17·95	16·3	
7	3 Tage	15·88	$1{\cdot}967 \cdot 10^{-3}$	24·64	8·76	17·24	15·6	15·3⁵ ± 0·2
8		15·90			8·74	17·20	15·6	
9		16·48			8·16	16·05	14·4	
10		15·80			8·84	17·40	15·8	
11		15·92			8·72	17·16	15·5	
12		16·10			8·54	16·81	15·2	
13	2 Tage	16·23	$1{\cdot}963 \cdot 10^{-3}$	24·61	8·38	16·45	14·8	15·4 ± 0·3
14		16·10			8·51	16·70	15·1	
15		16·02			8·59	16·87	15·2⁵	
16		15·51			9·10	17·86	16·2	
17		15·50			9·11	17·88	16·3	
18		16·20			8·41	16·51	14·9	
19		23·85	$1{\cdot}963 \cdot 10^{-3}$	24·74	0·89	1·75	Mittelwert c der Blankolampen = 1·6²	
20		23·90			0·84	1·65		
21		24·00			0·74	1·45		

den Thermostaten aufgehoben, während die übrigen 3 für die Blankoalkalitätsbestimmung sofort nach der Rücksublimierung des Caesiums geöffnet wurden. Tabelle 3 enthält die Versuchsresultate; nach dem in § 4 Gesagten braucht die Tabelle keine Erläuterung.

Man sieht also, dass nach 2 Tagen schon eine richtige Gleichgewichtseinstellung vorhanden ist, da die verschiedenen Lampen gut übereinstimmende Werte geben. Die Einzelbestimmungen können einen mittleren Fehler von 5% aufweisen.

§ 9. Isothermenmessungen.

In der beschriebenen Weise wurden jetzt einige Adsorptionsisothermen von *Cs* an CaF_2 gemessen. In Tabelle 4 sind in aller Kürze die Messresultate gegeben; wie man sieht, sind für die Isothermenbestimmungen I bis IV die relativen Dampfdrucke (Thermostatentemperatur) gleich gewählt. Die Temperatur der CaF_2-Oberfläche war bei allen Isothermenbestimmungen 20·0° C. Alle m-Werte sind in Mikrogrammatom adsorbiertes *Cs* angegeben; jeder Wert ist das Mittel von drei, oder zwei (Isotherme V und VI), Einzelbestimmungen.

Tabelle 4.

Isothermennummer		I	II	III	IV
Menge CaF_2 in mg		1·2	2·5	3·1	5·6
Temp. der *Cs*-Seite in °C	$\frac{p}{p_0}$	m	m	m	m
19·5	0·95	4·9	12·8	16·1	25·8
18·5	0·85	3·5	11·2	14·4	22·6
17·0	0·72	2·5	$10{\cdot}5^{5}$	12·5	20·6
15·0	0·58	2·4	6·7	$11{\cdot}0^{5}$	15·6
11·0	0·37	2·4	3·8	$6{\cdot}0^{5}$	9·1
6·0	0·21	1·6	2·2	3·5	5·6

Isothermennummer		V			VI
Menge CaF_2 in mg		3·8			3·8
Temp. der *Cs*-Seite in °C	$\frac{p}{p_0}$	m	Temp. der *Cs*-Seite in °C	$\frac{p}{p_0}$	m
19·5	0·95	19·4	19·8	0·98	19·7
18·0	0·81	19·2	19·0	0·90	18·5
16·0	0·65	16·9	17·0	0·72	16·1
14·0	0·52	10·1	15·0	0·58	15·7
12·0	$0{\cdot}41^{5}$	7·1	13·0	0·46	8·4
6·0	0·21	$4{\cdot}3^{5}$	10·0	0·33	6·1

In Fig. 4 sind die Werte aufgetragen. Es ergibt sich direkt, dass die Isothermenpunkte, im Gegensatz zu den Jodadsorptionsisothermen, nicht durch glatte Kurven wiedergegeben werden können.

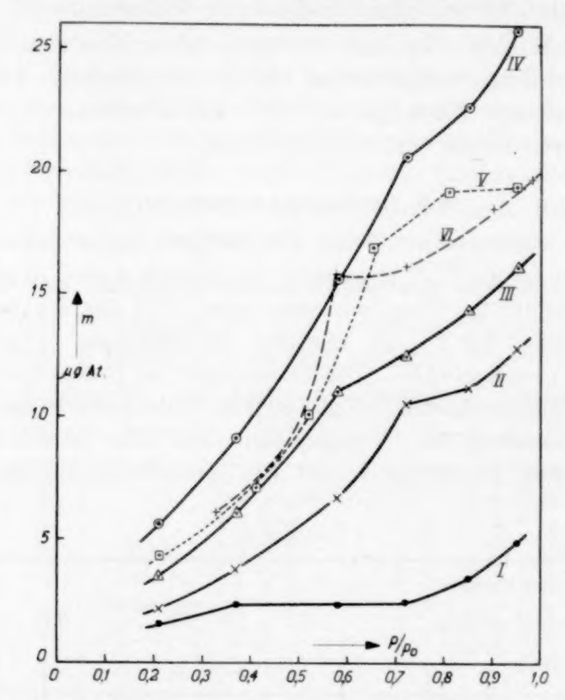


Fig. 4. Adsorptionsisothermen von Caesium an CaF_2-Schichten (Bezifferung der Isothermen nach Tabelle 4).

Wir haben deshalb in der Figur die Messpunkte einfach untereinander verbunden und können den erhaltenen Kurven folgendes entnehmen:

1. Bei höheren relativen Drucken $\left(\frac{p}{p_0} \sim 0{\cdot}6 \text{ bis } 0{\cdot}7\right)$ schliesst sich ein in sich selbst wieder konvex gegen die Druckachse gekrümmter Teil diskontinuierlich an den ersten, ebenfalls konvexen Teil an.

2. Die Kurven liegen um so höher, je mehr CaF_2 sublimiert wurde.

Aus den Jodadsorptionsversuchen wissen wir, dass bei gleicher Sublimierungsart der Verlauf der Oberflächengrössen dem der Salzmengen ungefähr proportional ist. In erster Näherung scheint auch

hier eine ziemlich weitgehende Proportionalität zwischen CaF_2- und adsorbierten *Cs*-Mengen in beiden Isothermenteilen vorzuliegen, wie Tabelle 5 lehrt.

Tabelle 5.

Isothermen-nummer	Menge CaF_2 μMol	$\frac{\mu Mol\ CaF_2}{\mu gAtom\ Cs}$ bei	
		$\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}85$	$\frac{p}{p_0} = 0{\cdot}37$
I	15·4	4·4	6·4
II	32·1	2·8$_5$	8·4$_5$
III	39·8	2·7$_5$	6·6
V	48·8	2·5$_5$	7·4
VI	48·8	2·7$_5$	7·1
IV	71·9	3·2	7·9

Bei den mittleren relativen Drucken liegt die Sache weniger regelmässig. Anscheinend befinden wir uns hier in einem Übergangsgebiet, wobei bei der einen Isotherme die Punkte schon zum oberen Teil, bei der anderen noch zum unteren Teil der Kurve gehören.

Es fragt sich nun, wie dies alles zu deuten ist. Bei der Jodadsorption wurde früher gefunden[1]), dass auf etwa 3·2 Mole CaF_2 1 gAtom Jod, also auf 1 Mol CaF_2 etwa 0·15 Mole J_2 adsorbiert werden können. Da die Jodadsorption sich als monomolekular herausgestellt hat, kann man in der Annahme, dass ein Jodmolekül eine Oberfläche von etwa 12 Å^2 beansprucht, die Oberfläche des CaF_2 zu etwa 10^8 cm^2/Mol berechnen. Extrapoliert man die *Cs*-Adsorptionsisothermen nach $\frac{p}{p_0} = 1$, so sieht man, dass auf etwa 2·4 Mole CaF_2 1 gAtom *Cs* adsorbiert wird, also $2{\cdot}5 \cdot 10^{23}$ Atome *Cs* auf etwa 10^8 cm^2. Da bei möglichst dichter Lagerung der *Cs*-Atome 1 *Cs*-Atom 25 Å^2 beansprucht, müssen also bei dieser Adsorption ungefähr sechs *Cs*-Atomschichten im Mittel übereinander gelagert sein. Selbst wenn bei der Jodadsorption die Jodmoleküle ziemlich weit voneinander entfernt bleiben und z. B. den doppelten Raum einnehmen[2]), würde die Zahl der *Cs*-Schichten im Mittel noch drei betragen, so dass doch immer noch eine mehratomare Adsorption vorliegt, wie sie hier auch am ehesten erwartet werden kann.

In Hinsicht auf diesen Befund liegt folgende Erklärung der *Cs*-Adsorptionsisothermen nahe. Im ersten Teil der Kurven, bis zu einem

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **14**, 149, 157. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **20**, 15. 1933.

$\frac{p}{p_0}$-Wert von etwa 0·5 adsorbiert sich das *Cs* normal an der ganzen Oberfläche der lamellar[1]) aufgebauten Schicht. Allmählich füllen sich einige der interlamellaren Räume vollständig; die einsetzende mehratomare Adsorption wird dadurch behindert; die wirksame Oberfläche wird immer kleiner. Bei etwa $\frac{p}{p_0} = 0·6$ bis 0·7 scheint der grösste Teil der interlamellaren Räume aufgefüllt zu sein und es vollzieht sich die Adsorption weiter an der übrigbleibenden, als äussere anzusprechenden Oberfläche, die natürlich immer noch grösser ist, als die von dem Salz bedeckte Glasoberfläche. In diesem letzten, diskontinuierlich anschliessenden Teil wird noch etwa ein Viertel der ganzen Menge *Cs* adsorbiert.

Der ganze Isothermenverlauf kommt also durch Überlagerung ganz verschiedener Effekte zustande:

Erstens werden bei der Ausbildung der ersten monoatomaren Schicht zunächst die aktivsten Stellen[2]) der Oberfläche besetzt, später die weniger aktiven (wie bei Jod); zweitens setzt eine mehratomare Adsorption ein, deren Grösse von Stelle zu Stelle verschieden sein kann; drittens verkleinert sich die wirksame Oberfläche, indem interlamellare Räume vollgebaut werden.

Es hat deshalb gar keinen Zweck, die früher theoretisch abgeleitete Isothermenformel[3]) für mehratomare Adsorption hier anwenden zu wollen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode beschrieben, um die Adsorption von Caesiumdampf an vakuumsublimierten CaF_2-Schichten quantitativ zu messen.

2. Das *Cs* wird jodometrisch als *CsOH* bestimmt.

3. Von den wichtigsten Fehlerquellen werden die Reaktion von *Cs* mit Glas, die Rückdiffusion von Wasserdampf aus der Pumpleitung und die Bildung von Peroxyd beim Öffnen an der Luft ausführlicher behandelt.

[1]) J. H. de Boer, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 149, 155. 1931. J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 198. 1933. [2]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 198. 1933. J. H. de Boer und J. F. H. Custers, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 208. 1933. [3]) J. H. de Boer und C. Zwikker, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 407. 1929.

4. Schon bei 100° C ist die Reaktion von *Cs* auf Glas merkbar, sie setzt oberhalb etwa 200° C kräftig ein; es bildet sich dabei Wasserstoff und Caesiumoxyd.

5. Die Adsorption von *Cs* an Glas ist nicht merkbar.

6. Die Bildung von *CsOH* durch Zuströmen kleiner Wasserdampfmengen aus der mit flüssiger Luft gesperrten Pumpleitung wird durch Vorlegung von etwas *Cs*-Metall in dieser Leitung ganz unterdrückt.

7. Um die Bildung von Peroxyd beim Öffnen der Lampen zu vermeiden, wird mit luftfreiem Wasserdampf oxydiert.

8. Bei der beschriebenen Anordnung stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht in 2 Tagen ein; die Messergebnisse sind bis auf 5% reproduzierbar.

9. Im Gegensatz zu den Jodadsorptionsisothermen sind die Isothermen hier nicht durch glatte Kurven wiederzugeben, sie weisen einen Knick auf. Der erstere Teil der Kurven wird der normalen Adsorption an der ganzen Oberfläche zugeschrieben; der letztere Teil der Adsorption der nach dem Vollbauen der interlamellaren Räume übrigbleibenden Oberfläche.

10. Die adsorbierte Menge weist auf eine mehratomare Adsorption hin.

Eindhoven, 31. Dezember 1932.

Die Kristallstruktur des Terphenyls.

Von

Eduard Hertel und Georg H. Römer.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 28. 2. 33.)

Die Kristallstruktur des Terphenyls wird röntgenographisch ermittelt und im Vergleich mit den Strukturen von Diphenyl und Stilben diskutiert.

Obschon bisher zahlreiche röntgenographische Strukturanalysen kristallisierter organischer Verbindungen durchgeführt worden sind, ist die Zahl der sicheren Schlüsse aus den Analysenergebnissen auf den strukturellen Feinbau der Kristalle und auf Einzelheiten des Molekülbaues verhältnismässig gering. Der Grund hierfür liegt in der meist niedrigen Symmetrie, der oft grossen Anzahl von Molekülen im Elementarbereich und den geringen Unterschieden im Streuvermögen von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Hinzu kommt, dass chemisch sehr analog gebaute Stoffe im Aufbau ihrer Kristallgitter fast immer vollständig verschieden sind. Um so wichtiger sind alle die Fälle, in denen vergleichbare Kristallgitter verschiedener Stoffe gebildet werden. Hiernach muss auf dem Gebiet der organischen Verbindungen also immer weiter gesucht werden. Wir wollen im folgenden die röntgenographische Strukturanalyse des Terphenyls mitteilen, aus der sich einige sichere Schlüsse auf den Bau des Moleküls ziehen lassen, weil hier bei verhältnismässig hoher Symmetrie des Kristallgitters die Zahl der Moleküle im Elementarkörper klein ist, und das Kristallgitter mit den Gittern verwandter Körper zwanglos verglichen werden kann.

Kristallstrukturanalyse des Terphenyls.

Darstellung: Terphenyl wurde nach der Angabe von KUHN und WINTERSTEIN[1]) aus Zimtaldehyd dargestellt. Nach sorgfältiger Reinigung zeigt das Präparat Schmelzpunkte zwischen 209° und 213°. Da

[1]) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 432. 1927.

es nicht gelang, gut ausgebildete Kristalle zu züchten, führten wir die Strukturanalyse an Spaltstücken durch. Aus einer Lösung in einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform scheidet sich das Terphenyl in grossen, sehr dünnen Scheiben ab, aus denen sich millimetergrosse Spaltstücke herauspräparieren lassen.

Elementarkörper: Die Scheiben zeigen ausgezeichnete Spaltbarkeit in einer Richtung parallel der a-Achse. Die Justierung erfolgt in Anlehnung an die durch die Spaltrichtung markierte a-Achse und die als Blättchenebene ausgebildete c-Fläche. Aufgenommen wurden die Drehdiagramme und die WEISSENBERG-Diagramme mit der a-Achse und der b-Achse als Drehachsen. Die Identitätsperioden J_a und J_b wurden aus den Schichtliniendiagrammen direkt bestimmt. J_c ergibt sich aus den WEISSENBERG-Films nach der Beziehung $d_c = J_c \cdot \sin\beta$[1]). Der Winkel β wird aus dem WEISSENBERG-Film b-Achse-Äquator abgelesen, $\beta = 105°$.

Drehdiagramm [1 0 0]. Durchmesser 114·8 mm.

n	$2e$	μ	$\sin\mu$	J_a
1	21·9	10° 49′	0·188	8·19
2	47·0	22° 15′	0·379	8·12
3	79·4	34° 40′	0·569	8·11

$J_a = 8{\cdot}14$ Å

Drehdiagramm [0 1 0].

n	$2e$	μ	$\sin\mu$	J_b
1	32·9	16°	0·275	5·60
2	74·0	32° 48′	0·542	5·68

$J_b = 5{\cdot}64$ Å

WEISSENBERG-Film [1 0 0] bzw. [0 1 0]. Durchmesser 72·0 mm.

n	a	ϑ	$\sin\vartheta$	d_c
1	4·1	3·3°	0·058	13·3
2	8·0	6·37°	0·114	13·5
3	12·4	9·86°	0·170	13·6
5	20·7	16·46°	0·283	13·6
6	24·9	19·5°	0·336	13·7
7	28·9	23·2°	0·393	13·7

$d_c = 13{\cdot}6$ Å

hieraus $J_c = 14{\cdot}1$ Å.

Aus den Abmessungen des Elementarkörpers ergibt sich das Verhältnis $J_a : J_b : J_c = 1{\cdot}443 : 1 : 2{\cdot}500$.

[1]) Es ist möglich, aber nicht wahrscheinlich, dass der Wert für J_c mit dem Faktor 2 zu multiplizieren ist. Unsere Aufnahmen sprechen nicht dafür, schliessen aber die Möglichkeit für diesen Fall nicht streng aus.

Der Inhalt des Elementarkörpers beträgt zwei Formelgewichte $C_{18}H_{14}$ ($M = 230$), wenn für die Dichte der Wert 1·211 eingesetzt wird. Nach der Schwebemethode ergibt sich für die Dichte 1·22.

Die quadratische Form für das monokline Translationsgitter nimmt für die mitgeteilten Identitätsperioden und Cu_{K_α}-Strahlung die Gestalt an:

$$\sin^2 \vartheta = 0{\cdot}0094\, h^2 + 0{\cdot}018\, k^2 + 0{\cdot}0032\, l^2 + 0{\cdot}0028\, h \cdot l.$$

Mit ihrer Hilfe wurden die Interferenzen der WEISSENBERG-Films indiziert. Als Beleg für die Richtigkeit diene folgende Tabelle, aus der auch die Auslöschungsgesetze hervorgehen.

Indices	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
2 0 0	0·0372	0·0376
4 0 0	0·151	0·151
0 2 0	0·073	0·073
0 4 0	0·290	0·288
0 0 1	0·0034	0·0034
0 0 2	0·0126	0·0128
0 0 3	0·0289	0·0288
0 0 5	0·0801	0·0800
0 0 6	0·111	0·115
0 0 7	0·155	0·157

Indices	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
2 0 1	0·0462	0·0468
2 0 3	0·083	0·086
2 0 4	0·109	0·111
2 0 5	0·143	0·145
$2\ 0\ \bar{1}$	0·0358	0·0351
2 0 2	0·0396	0·0395
0 1 3	0·046	0·046
0 1 6	0·132	0·133
0 1 7	0·171	0·175
0 2 3	0·104	0·101
0 2 4	0·122	0·123
0 2 5	0·151	0·152

Translationsgruppe und Raumgruppe: Die Interferenzen zeigen folgende systematische Auslöschungen:

$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,

$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Es treten also Interferenzen auf, die für zentrierte Translationsgitter verboten sind. Translationsgruppe Γ_m. Da mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich infolge des komplizierten Baues des Moleküls streuende Atome in allgemeiner Punktlage befinden, sind die Auslöschungen auf die Raumgruppe zurückzuführen. Als wahrscheinlichste Raumgruppe ergibt sich C_{2h}^5.

Diskussion der Ergebnisse.

Die kristallographische Strukturtheorie fordert bei zwei Molekülen im Elementarkörper bei Raumgruppe C_{2h}^5 als Molekülsymme-

trie C_i. Das Molekül des Terphenyls besitzt also wahrscheinlich ein Symmetriezentrum:



Zum Vergleich der Kristallstruktur des Terphenyls mit verwandten, isomorph kristallisierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen diene folgende Tabelle, deren Werte für Diphenyl und Stilben einer Arbeit von HENGSTENBERG und MARK[1]) entnommen wurden.

	Terphenyl	Diphenyl	Stilben
J_a	8·14	8·22	16·0
J_b	5·64	5·69	5·73
J_c	14·1	9·5	12·42
	105°	94·8°	114°

Auslöschungen: $h0l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,
$0k0$ löscht aus, wenn k ungerade ist.

Molekülsymmetrie	C_i	C_i	C_1
Moleküle im EK.	2	2	4

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Kristallstrukturen von Terphenyl und Diphenyl weitgehend analog sind. Die Identitätsperioden J_a und J_b stimmen auf 1% überein, die Identitätsperioden J_c unterscheiden sich um 4·6 Å, einen Betrag, der genau mit dem für den Durchmesser des Benzolkerns übereinstimmt, der sich beim Zugrundelegen des Wertes 1·54 Å für den Durchmesser eines Kohlenstoffatoms errechnet. Auch finden wir grosse Ähnlichkeit der Kristallstruktur des Terphenyls mit der des Stilbens. Die Identitätsperioden J_b sind nahezu gleich, die Identitätsperioden J_a unterscheiden sich praktisch nur um den Faktor 2, der Elementarbereich des Stilbens enthält ja auch 4 Moleküle, die Identitätsperiode J_c ist um etwa 3 Å grösser als die des Diphenyls, also um den Betrag der Länge der $C=C$-Gruppe. Aus der Strukturanalyse des Terphenyls und dem Vergleich ihrer Ergebnisse mit den an Diphenyl und Stilben gewonnenen Daten ergibt sich, dass das Molekül des Terphenyls im kristallisierten Aggregatzustand die Gestalt eines 5·6 Å breiten, 4 Å hohen und 14·1 Å langen Plättchens hat. Die drei Benzolkerne

[1]) J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **79**, 283. 1929.

folgen in gerader Linie in Richtung der c-Achse aufeinander und ihre Ebenen schliessen keinen Winkel miteinander ein. Die Identitätsperiode J_b entspricht der Breite des Moleküls.

Zusammenfassung.

1. Terphenyl kristallisiert monoklin, Translationsgruppe Γ_m. Raumgruppe C_{2h}^5, $J_a = 8{\cdot}14$ Å, $J_b = 5{\cdot}64$ Å, $J_c = 14{\cdot}1$ Å, $\beta = 105°$. Der Elementarkörper enthält zwei Moleküle der Eigensymmetrie C_i.

2. Das Molekül des Terphenyls ist ein langgestrecktes, stäbchenförmiges Gebilde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir herzlich für die Beschaffung der Röntgenröhre.

Elektronenbeugung an gasförmigem SF_6, SeF_6 und TeF_6[1]).

Von

H. Braune und S. Knoke.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 33.)

Durch Beugungsaufnahmen mit Elektronenstrahlen an gasförmigem SF_6, SeF_6 und TeF_6 werden Struktur und Abmessungen der Moleküle bestimmt. Die untersuchten Hexafluoride haben Oktaederstruktur, für den Abstand Zentralatom—Fluor ergeben sich die Werte: SF_6 1·56 Å, SeF_6 1·67 Å, TeF_6 1·82 Å.

Zur Bestimmung der Atomkernabstände in Molekülen gasförmiger Substanzen sind neben anderen die interferometrischen Methoden besonders geeignet und zur Untersuchung zahlreicher Gase benutzt worden: Die Beugung von Röntgenstrahlen nach Debye[2]) oder von Kathodenstrahlen nach Mark und Wierl[3]).

Moleküle mit Oktaederstruktur sind bei Gasen bisher nicht untersucht worden, und wir haben daher einige Hexafluoride der sechsten Gruppe (SF_6, SeF_6, TeF_6), bei denen die Annahme einer Oktaederstruktur nahelag, mit Hilfe der Wierlschen Methode der Elektronenbeugung studiert. Zugunsten der Verwendung von Kathodenstrahlen[4]) spricht — neben der Kürze der erforderlichen Belichtungszeit — die Tatsache, dass hier im Gegensatz zur Röntgenstrahlbeugung die Streuung im wesentlichen am Kern selbst erfolgt, während die Elektronenhülle nur von untergeordnetem Einfluss ist. Unsicherheiten über den Bindungszustand der äusseren Elektronen sind daher bei Verwendung von Elektronenstrahlen für das Resultat nur von geringer Bedeutung. Ferner lässt sich bei photographischer Aufnahme die Untersuchung mit Röntgenstrahlen nur etwa bis zu einem Wert für $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ von 0·65[5]) einwandfrei durchführen, in unserem Falle also bestenfalls bis zum zweiten Maximum. Mit Elektronenstrahlen konnten wir dagegen teil-

[1]) Vorgetragen auf der Tagung des Bezirksvereins Hannover im Verein Deutscher Chemiker am 21. Februar 1933. [2]) Debye, Ann. Physik **46**, 809. 1915. Physikal. Z. **30**, 84. 1929. [3]) Mark und Wierl, Naturw. **18**, 205. 1930. [4]) Zur Frage der Vor- und Nachteile beider Methoden vgl. Bewilogua, Physikal. Z. **32**, 114. 1931. Wierl, Ann. Physik (5) **13**, 455. 1932. [5]) Vgl. Bewilogua, Physikal. Z. **32**, 278. 1931. Wierl, loc. cit.

weise noch fünf weitere Maxima $\left(\text{bis } \frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda} = 1{\cdot}63\right)$ erhalten, d. h. gerade diejenigen, die für die Modelldiskussion am wichtigsten sind.

Die von uns zu den endgültigen Aufnahmen benutzte Apparatur glich im wesentlichen der von WIERL[1]) verwendeten, so dass auf eine ausführliche Beschreibung hier verzichtet werden kann. Davon ausgehend, dass es wünschenswert ist, bei einer Beschickung der Apparatur eine Reihe von Aufnahmen machen zu können, haben wir eine Kamera für Rollfilme konstruiert (Fig. 1). Die Kamera wird mit Gewinde (*G*) an die Beugungskammer angeschraubt. Aus dem (gekreuzt

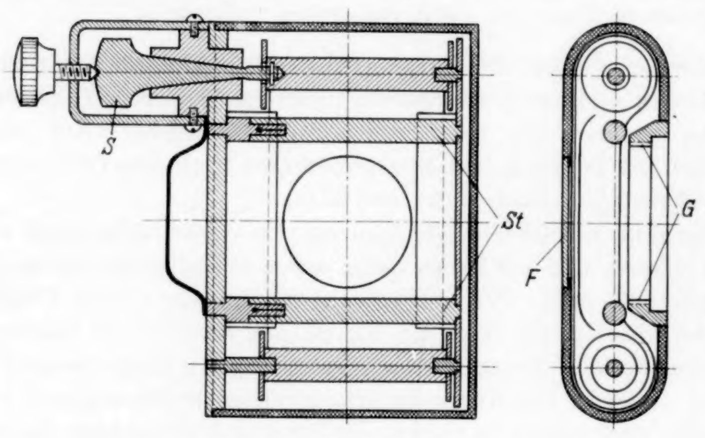


Fig. 1.

schraffierten) Gehäuse kann die ganze Haltevorrichtung herausgezogen werden. Dieser Einsatz ist durch steckerähnliche Stäbe (*St*) zusammengehalten und kann zum Einsetzen der Filmrollen einfach auseinandergezogen werden. Der Film wird durch zwei seitlich angebrachte Federbleche in definierter Lage plan gehalten. Nach dem Einbringen des mit Film versehenen Einsatzes wird die Nute mit Picein gedichtet. Dann wird der Film durch den vakuumdichten Schliff (*S*) so weit aufgerollt, dass das vorher in dem Papierstreifen angebrachte Loch das mit Leuchtmasse versehene Fenster (*F*) für den Elektronenstrahl zum Einregulieren freigibt. Der Schliff (*S*) kann durch eine Schraube leicht fixiert werden, so dass ein Zurückgleiten des Schliffes und ein Durch-

---

[1]) WIERL, Ann. Physik (5) 8, 532. 1931. Ein Teil der Apparatur wurde aus den Werkstätten der I. G. bezogen.

beulen des Films leicht zu vermeiden sind. Diese Kamera bietet die Vorteile, dass sich ein handelsüblicher Rollfilm (wir verwendeten Agfa-Isochrom) benutzen lässt, dass die Beschickung und Entnahme bei Tageslicht vorgenommen werden kann[1]), und dass ohne Öffnen der Apparatur zwölf bis dreizehn Aufnahmen gemacht werden können, also das Vierfache wie bei der WIERLschen Anordnung. Das letztere wird immer da von besonderem Wert sein, wo man wegen apparativer Schwierigkeiten zuerst nur mit wenigen „Treffern" unter mehreren Aufnahmen rechnen kann, etwa bei schwer verdampfbaren Substanzen.

Das Elektronenrohr bestand aus Jenaer Geräteglas.

Die Beugungskammer wurde mit einer dreistufigen Stahldiffusionspumpe von Leybold, das Elektronenrohr mit einer vierstufigen Supraxglaspumpe evakuiert.

Die Hochspannung wurde einer Hochspannungsanlage von Koch & Sterzel mit Metalixventil und parallel geschaltetem (Jaroslaw-) Kondensator (120000 cm) entnommen.

Die Spannungsmessung erfolgte mit einem statischen Hochspannungsvoltmeter nach STARKE-SCHRÖDER, das durch eine Reihe von Elektronenbeugungsaufnahmen an Goldfolien geeicht wurde.

Die Belichtungszeit betrug in den meisten Fällen $^3/_{10}$ Sekunden.

Der Abstand des Films vom Dampfstrahl war bei unseren Aufnahmen durchweg 10·0 cm. Anfangs haben wir auch mit etwa doppeltem Abstand gearbeitet. Da jedoch mit der so erreichten Vergrösserung der Ringe eine Verbreiterung der Schwärzungen und damit eine verstärkte Unsicherheit in der Festlegung der Maxima verbunden ist, sind die Aufnahmen mit grösserem Abstand für die Genauigkeit der Ausmessung keineswegs günstiger. Bei Verwendung eines kürzeren Abstands gewinnt man dagegen einige weitere Ringe.

Das SF_6 wurde durch Überleiten von Fluor[2]) über in Kupferrohr befindlichen Schwefel hergestellt, durch Kalilauge gereinigt und mit Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet. SeF_6 und TeF_6 wurden uns freundlicherweise von den Herren Prof. KLEMM und Dipl.-Ing. HENCKEL zur Verfügung gestellt.

---

[1]) Vor dem Einlegen versieht man den Papierstreifen des Films etwa 10 cm unterhalb des Anfangs mit einem Loch von etwa 3 cm Durchmesser und dreht den Film dann so weit auf, dass die Leuchtscheibe freiliegt und der Elektronenstrahl einreguliert werden kann. [2]) Durch Elektrolyse von geschmolzenem $KF \cdot HF$ hergestellt nach L. M. DENNIS, J. M. VEEDER und E. G. ROCHOW, J. Am. chem. Soc. 53, 3263. 1931.

Zur Einübung und Prüfung der Methode haben wir Aufnahmen von CCl_4 und danach auch von $SiCl_4$ gemacht. Wir erhielten für den $Cl-Cl$-Abstand bei

CCl_4: 2·91 Å (Wierl: 2·98),
$SiCl_4$: 3·27 Å (Wierl: 3·29).

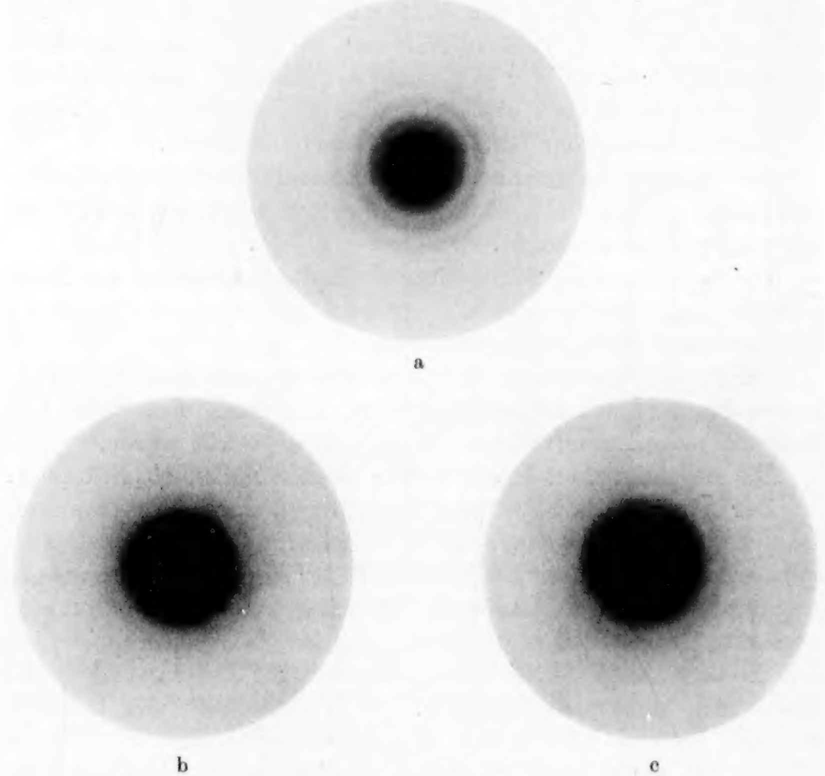


Fig. 2. a: SF_6 39·6 kV. b: TeT_6 38·7 kV. c: SeF_6 40·8 kV.

Die zwar innerhalb der Fehlergrenzen[1]) liegende, jedoch relativ grosse Differenz unseres Wertes gegenüber dem Wierlschen bei CCl_4 wird möglicherweise durch die mangelnde Übung bei den ersten Aufnahmen zu erklären sein.

Das Beugungsbild von SF_6 ist recht charakteristisch, wir konnten bis zu sieben Maxima erhalten und ausmessen. Bei SeF_6 und TeF_6

[1]) Eine ausführliche Fehlerdiskussion findet sich bei Wierl, Ann. Physik (5) 8, 541. 1931.

ist der Intensitätsabfall nach aussen infolge der höheren Ordnungszahl des Zentralatoms sehr viel stärker. Wir erhielten bei SeF_6 fünf, bei TeF_6 vier messbare Maxima (vgl. Fig. 2; die schwachen äusseren Ringe sind leider auf der Reproduktion nicht zu erkennen).

Wir haben einige Aufnahmen mit einem (in der Institutswerkstatt gebauten) Registrierphotometer mit Sperrschichtphotozelle photometriert und geben eine der erhaltenen Kurven (SF_6) in Fig. 3 wieder.

In Übereinstimmung mit WIERL fanden wir, dass die vom Auge sehr klar und deutlich wahrgenommenen „Maxima“ sich in der Photo-

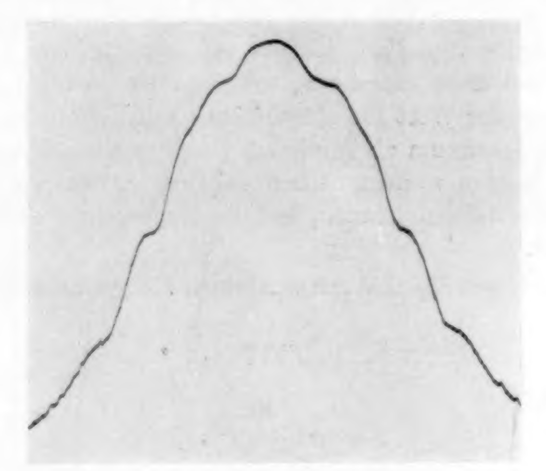


Fig. 3.

meterkurve nur als Verzögerungen in dem steilen Abfall der Intensität nach aussen und nicht als echte Maxima darstellen. Überdies zeigt das Photometer gerade die zur Auswertung besonders günstigen äusseren schwachen Maxima überhaupt nicht an. Wir haben daher die Ausmessung der Ringe durch Anlegen eines Millimeterstabes vorgenommen. Diese Messungen wurden mehrfach, in verschiedenen Richtungen und von zwei Beobachtern ausgeführt und gemittelt; die so erhaltenen Werte für die Ringdurchmesser $\left(\text{und daraus } \frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)$ der einzelnen, bei verschiedener Spannung ausgeführten Aufnahmen (SF_6 und TeF_6 je neun, SeF_6 acht Aufnahmen) erfuhren durch die Zusammenfassung der jeweils zu demselben Maximum gehörigen $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ -

Werte eine weitere Mittelung. Da schliesslich der gesuchte Abstand Zentralatom—Fluor durch Mitteln der aus den einzelnen Maxima errechneten Abstände gewonnen wurde, stellt das Endergebnis eine Mittelbildung aus 200 bis 300 Einzelmessungen dar, so dass die von der Unschärfe der Maxima herrührende Unsicherheit keinen merkbaren Einfluss haben dürfte[1]).

Die gute Übereinstimmung der für die einzelnen Maxima gefundenen Abstandswerte (vgl. Tabelle 1 bis 3) zeigt ohnehin den geringen Einfluss der Messfehler. Ferner haben wir einige besonders gut vermessbare Minima zur Auswertung benutzt und haben schliesslich von allen Aufnahmen des TeF_6 Kopien auf dem gleichen Filmmaterial hergestellt und diese vermessen, um Klarheit darüber zu erhalten, wie weit etwa der Wert für einen Ring modifiziert wird, wenn man ihn statt als Maximum als Minimum (und umgekehrt) misst. Einen dadurch bedingten systematischen Einfluss haben wir ebenso wie WIERL nicht feststellen können, und das Endergebnis bleibt praktisch unbeeinflusst.

Die von einem Molekül mit n Atomen i, j gestreute Intensität ist

$$I = k \sum_1^n {}_i \sum_1^n {}_j \psi_i \psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}, \tag{1}$$

wobei

$$x = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}, \tag{1a}$$

ψ_i, ψ_j das Streuvermögen; l_{ij} der gesuchte Abstand; λ die Wellenlänge, aus den bei den einzelnen Aufnahmen verwendeten Spannungen errechnet nach

$$\lambda = \frac{12{\cdot}244}{\sqrt{V}} \frac{1}{(1 + 4{\cdot}91 \cdot 10^{-7}\,V)} \text{ Å}.$$

Es lag nahe, der Berechnung (im folgenden für SF_6) ein Oktaedermodell zugrunde zu legen, in dem das S-Atom sich in der Mitte befindet, die Fluoratome die Ecken besetzen. Dann ist der Abstand des Zentralatoms von allen Fluoratomen gleich gross, er sei mit l bezeichnet. Da nach Gleichung (1) ausser l_{ij} auch l_{ji} gezählt wird, erscheint diese Periode zwölfmal. Der Abstand eines Fluoratoms zum benachbarten ist im Oktaeder $l\sqrt{2}$ (24 Perioden), der zum gegenüber-

[1]) Über die teilweise Kompensation eventueller durch die Eigenart der Kontrastempfindlichkeit des Auges hervorgerufenen subjektiven Fehler vgl. WIERL, loc. cit., S. 539.

liegenden Fluoratom $2l$ (6 Perioden). Die Summierung nach Gleichung (1) ergibt dann:

$$\frac{J}{k} = 6\,\psi_F^2 + \psi_S^2 + 6\left(2\,\psi_S\,\psi_F\,\frac{\sin x}{x} + 4\,\psi_F^2\,\frac{\sin\sqrt{2}\,x}{\sqrt{2}\,x} + \psi_F^2\,\frac{\sin 2x}{2x}\right). \tag{2}$$

Für eine angenäherte Durchrechnung wird für das Streuvermögen ψ_Z die Ordnungszahl Z gesetzt, also $\psi_F = 9$, $\psi_S = 16$.

Die einzelnen Glieder der Klammer in Gleichung (2) werden tabellarisch als Funktion von x dargestellt und die Superposition durch Summierung der jeweiligen Einzelwerte für gleiches x vorgenommen. Da die Absolutbeträge der Intensität nicht interessieren, können der Bequemlichkeit halber die beiden ersten Glieder der Gleichung (2), die nur einen konstanten Anteil liefern, bei der Berechnung fortgelassen werden.

Die Superpositionskurven der Fig. 4 bis 6 stellen demnach in erster Näherung die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von x in willkürlichen Einheiten der Intensität dar. Wir haben nur diese, ohne Kor-

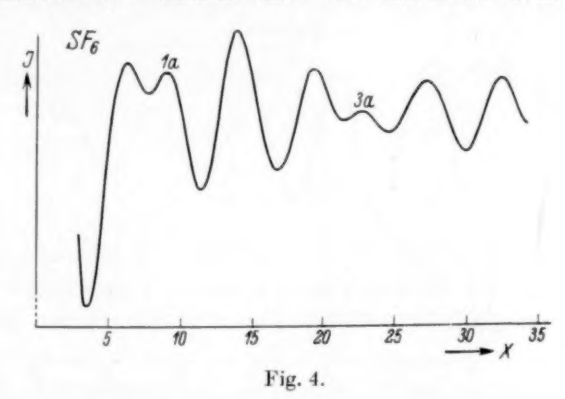


Fig. 4.

rektion mit Atomformfaktor (siehe unten) errechneten Kurven wiedergegeben, da sie dem subjektiven Eindruck am besten entsprechen, wogegen die korrigierte Kurve mehr dem Photometerbilde ähnlich sein würde.

Bei SF_6 ist ein starkes Abweichen der Intensitätskurve von einer reinen $\frac{\sin x}{x}$ -Funktion besonders charakteristisch, die gekennzeichnet wird durch das Auftreten zweier Maxima (1a und 3a), die sich nur wenig über das jeweils zuvor durchlaufene Minimum erheben, und durch die beträchtliche Differenz des Abstands zwischen dem zweiten und dritten, und zwischen dem dritten und vierten Maximum.

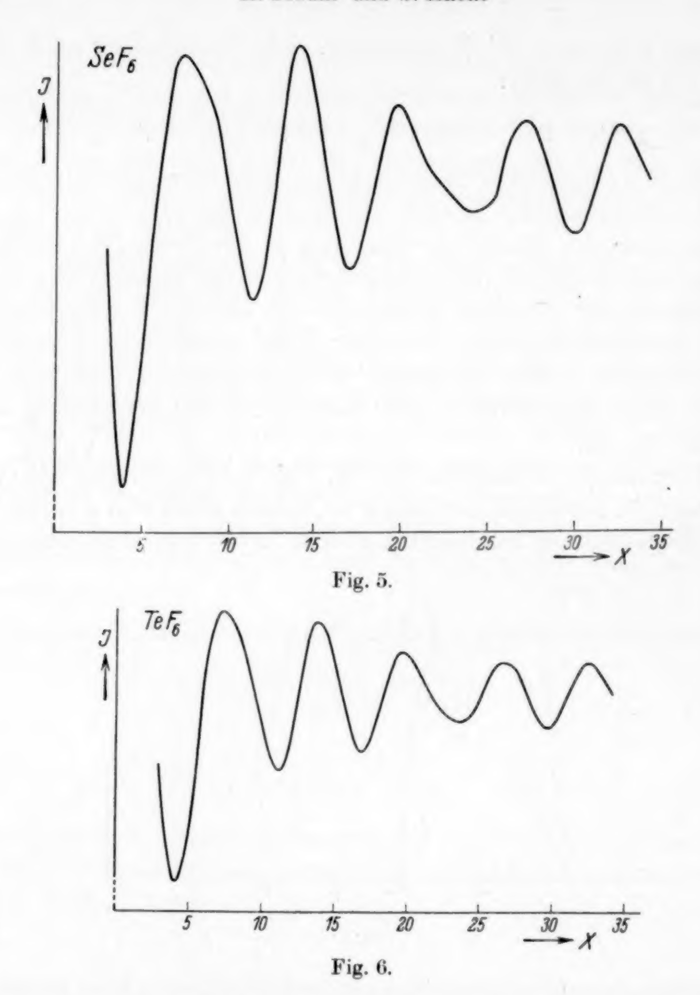


Fig. 5.

Fig. 6.

Wie aus Gleichung (2) hervorgeht, muss mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms die $\frac{\sin x}{x}$-Periode, entsprechend dem Abstand Zentralatom—Fluor, den anderen Perioden gegenüber, die den Abständen Fluor—Fluor zugehören und nur mit dem Faktor ψ_F^2 auftreten, relativ immer stärker hervortreten.

Tatsächlich nähert sich der Intensitätsverlauf von SF_6 zu SeF_6 zu TeF_6 immer mehr einer reinen $\frac{\sin x}{x}$-Kurve. Die Maxima 1a und 3a des SF_6 sind beim SeF_6 noch deutlich durch einen verzögerten Abfall

der Intensitätskurve erkennbar, bei TeF_6 aber fast ganz verschwunden. Ebenso nähert sich der Abstand des zweiten und dritten Maximums dem des dritten und vierten Maximums immer mehr an. Jedoch bleibt auch bei TeF_6 der Einfluss der den Abständen Fluor—Fluor entsprechenden Perioden noch deutlich sichtbar.

Aus den in erster Näherung errechneten Superpositionskurven entnimmt man — zweckmässig für aussen liegende Maxima — einige x-Werte und errechnet daraus mit Hilfe der vermessenen Ringdurchmesser bzw. $\left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)$ vorläufige Werte für den gesuchten Abstand l nach Formel (1a), in unserem Falle für SF_6 (aus dem dritten Maximum) $l = 1{\cdot}55$ Å.

Für die zweite Näherung ist die Winkelabhängigkeit des Streuvermögens noch zu berücksichtigen. Dabei gilt mit weitgehender Genauigkeit[1])

$$\psi_Z = \frac{Z - F}{\left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)^2} = Z \cdot \varphi_Z, \tag{3}$$

wenn

$$\varphi_Z = \frac{\left(1 - \frac{F}{Z}\right)}{\left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)^2} \tag{4}$$

(Z = Ordnungszahl; F = Atomfaktor für Röntgenstrahlen).

Die Werte von F haben wir für Schwefel und Fluor der Arbeit von James und Brindley[2]) entnommen und für grössere Werte von $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$, als dort angegeben, graphisch extrapoliert[3]). Für Selen und Tellur haben wir die entsprechenden Zahlen aus den ebenfalls von James und Brindley entnommenen F-Werten für Caesium berechnet nach

$$F_Z = F_{Cs} \cdot \frac{Z}{55}$$

bei

$$\left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)_Z = \left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)_{Cs} \cdot \left(\frac{Z}{55}\right)^{1/3}. \tag{5}$$

---

[1]) Vgl. z. B.: H. Bethe, Ann. Physik (5) **5**, 325. 1930, und wegen der experimentellen Prüfung für Elektronen H. Mark und R. Wierl, Z. Physik **60**, 741. 1930.
[2]) R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. (7) **12**, 104. 1931. [3]) In dem Gebiet der Extrapolation ist F bereits sehr klein, so dass sich selbst erhebliche Fehler in F praktisch kaum bemerkbar machen würden.

Nach Gleichung (3) braucht man die proportional Z errechneten, bereits bei der angenäherten Auswertung tabellierten Kurvenwerte nur mit φ_Z zu multiplizieren, um die mit Atomformfaktor korrigierten Einzelfunktionen zu erhalten. Dazu haben wir $\varphi_Z = f\left(\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)$ entsprechend Gleichung (4) und ebenso φ_S aufgezeichnet und den Abszissenstab von $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ auf x mit Hilfe des oben ermittelten vorläufigen l-Wertes nach Gleichung (1a) umgerechnet. Die für die Korrektion benötigten φ_Z-Werte lassen sich nun ohne weiteres als Funktion von x diesen Kurven entnehmen. Die rechnerisch ausgeführte Superposition liefert dann die endgültige Intensitätskurve.

Wir haben auch bei der zweiten Näherung darauf verzichtet, die beiden ersten Glieder, die lediglich einer kontinuierlich nach aussen stark abfallenden Untergrundsschwärzung entsprechen, zu berücksichtigen. Hierzu ist man um so mehr berechtigt, als für den subjektiven Eindruck diese kontinuierliche Schwärzung keine Rolle spielt, wie ja daraus hervorgeht, dass das Auge (im Gegensatz zum Photometer) deutlich ausgeprägte Maxima und Minima sieht. Die quantitative Auswertung läuft bei dem gegenwärtigen Stand überdies nicht auf quantitativen Vergleich von Intensitäten, sondern auf Feststellung der Lage der Maxima bzw. Minima hinaus.

Die aus der korrigierten Kurve entnommenen x-Werte liegen gegenüber den aus der ersten Näherung gewonnenen im allgemeinen etwas tiefer, vor allem bei den ersten Maxima. Bei den äusseren Maxima bzw. Minima sind die Unterschiede in den x-Werten der ersten und zweiten Näherung nur sehr gering. Aus diesem Grunde wurde ja für die oben erwähnte, angenäherte Berechnung des Abstands l ein aussen liegendes Maximum benutzt. Der endgültig ermittelte Abstand ($l = 1{\cdot}56$ Å) ist denn auch nur wenig von dem vorläufigen ($l = 1{\cdot}55$ Å) verschieden (würde sich eine unzulässig grosse Differenz ergeben, so hätte man natürlich mit dem in zweiter Näherung gewonnenen l-Wert die Umrechnung des Abszissenmassstabes der φ_Z-Funktionen noch einmal vorzunehmen und mit Hilfe der nunmehr ermittelten φ_Z-Werte die Korrektionsrechnung erneut durchzuführen).

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. SF_6.

Kilovolt	34·9	34·9	51·8	52·6	46·7	49·6	39·7	41·7	39·6	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ Mittel	x	l Å
	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$											
Max. 1	0·312	0·313	0·301	0·287	0·305	0·301	0·315	0·310	0·307	0·306	6·35	1·65
Max. 1a	0·515	0·512	0·497	0·482	0·500	0·496	0·513	0·507	0·503	0·503	9·35	1·48
Min. 2	0·602	0·608	0·600	—	0·602	0·603	0·604	0·605	0·614	0·605	11·55	1·52
Max. 2	0·711	0·715	0·706	0·717	0·707	0·715	0·714	0·712	0·719	0·713	14·00	1·56
Min. 3	0·859	0·864	0·858	—	0·864	—	0·864	—	0·857	0·861	16·77	1·55
Max. 3	0·967	0·978	0·978	—	0·973	0·994	0·984	0·980	0·974	0·979	19·32	1·57
Max. 3a	—	—	—	—	1·160	—	—	—	—	1·160	22·75	1·56
Max. 4	—	1·403	1·388	—	1·401	—	1·418	—	—	1·403	27·10	1·54
Max. 5	—	—	—	—	1·634	—	—	—	—	1·634	32·40	1·58

$l = 1·56$ Å

Tabelle 2. SeF_6.

Kilovolt	33·3	32·3	43·6	39·9	45·2	41·7	40·8	44·8	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ Mittel	x	l Å
	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$										
Max. 1	0·305	0·310	0·311	0·316	0·309	0·317	0·321	0·329	0·312	6·65	1·69
Min. 2	0·566	0·559	0·561	0·563	0·556	0·567	0·573	0·572	0·565	11·40	1·61
Max. 2	0·655	0·668	0·654	0·662	0·662	0·676	0·680	0·677	0·667	14·00	1·67
Min. 3	0·818	0·810	0·804	0·796	0·796	0·809	0·813	0·806	0·807	16·88	1·67
Max. 3	0·904	0·908	0·908	0·898	0·913	0·924	0·927	0·921	0·913	19·65	1·71
Max. 4	—	—	—	—	—	1·269	1·294	1·285	1·283	26·90	1·67
Max. 5	—	—	—	—	—	—	1·545	1·547	1·546	32·48	1·67

$l = 1·67$ Å

Tabelle 3. TeF_6.

Kilovolt	32·9	34·1	41·4	38·7	43·6	45·2	41·7	39·8	29·5	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ Mittel	x	l Å	l aus Kopien Å
	$\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$												
Max. 1	0·297 [1]	0·297	—	0·287	0·288	0·298 [2]	0·290	0·295	0·285	0·293	7·15	1·94	—
Min. 2	0·525 [1]	0·515	0·530	0·514	0·522	0·523 [2]	0·524	0·519	0·519	0·522	11·23	1·71	1·73
Max. 2	0·614 [1]	0·620	0·620	0·599	0·607	0·606 [2]	0·602	0·606	0·598	0·609	13·98	1·83	1·81
Min. 3	0·745 [1]	0·753	0·757	0·737	0·745	0·749 [2]	0·762	0·744	—	0·748	16·85	1·79	1·83
Max. 3	0·831 [1]	0·841	0·848	0·836	0·831	0·840 [2]	0·828	0·828	—	0·835	19·67	1·87	1·86
Max. 4	—	—	1·188	1·185	1·176	1·192 [2]	—	—	—	1·186	26·75	1·79	1·80

$l = 1·82$ Å (aus Kopien: $l = 1·81$ Å)

[1]) Mittel aus drei Aufnahmen mit gleicher Spannung. [2]) Mittel aus zwei Aufnahmen mit gleicher Spannung.

Die bereits erwähnte gute Übereinstimmung des Intensitätsverlaufs mit den berechneten Kurven sowie die Tatsache, dass sich aus den verschiedenen Maxima und Minima die gleichen Abstandswerte ergeben, können als genügender Beweis für die Richtigkeit der der Rechnung zugrunde gelegten Annahme der Oktaederstruktur gelten.

Der Vergleich der gefundenen Abstände Zentralatom—Fluor mit den aus den PAULINGschen Ionenradien[1]) (die sich auf feste Stoffe von $NaCl$-Struktur beziehen: S^{+6} 0·29, Se^{+6} 0·42, Te^{+6} 0·56, F^{-1} 1·36) ergibt folgendes Bild (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	l_{Gas}	$l_{PAULING}$	$\frac{l_{Gas}}{l_{PAULING}}$
SF_6	1·56	1·65	0·947
SeF_6	1·67	1·78	0·940
TeF_6	1·82	1·92	0·950

Die Kernabstände sind im Gas etwas kleiner als nach PAULING berechnet, und zwar in allen drei Fällen in nahezu gleichem Verhältnis, wie die letzte Spalte zeigt. Allerdings sind die Differenzen nur gering, wir möchten sie aber doch für reell halten, um so mehr, als auch WIERL an den von ihm untersuchten Substanzen Entsprechendes festgestellt hat und dies Verhalten auch theoretisch plausibel erscheint.

Der Vergleich der dritten Potenzen der gefundenen Kernabstände mit den von KLEMM und HENKEL[2]) bestimmten, auf den absoluten Nullpunkt extrapolierten Molekularvolumina (Tabelle 5) zeigt, dass l^3 vom SF_6 zum TeF_6 um 66% zunimmt, das Molekularvolumen dagegen nur um 11% wächst.

Tabelle 5.

	$l^3 \cdot 10^{24}$	MV	σ
SF_6	3·80	53·3	5·57
SeF_6	4·66	54·4	5·62
TeF_6	6·03	59·1	6·13

[1]) L. PAULING, J. Am. chem. Soc. **49**, 771. 1927. Für einen Vergleich mit GOLDSCHMIDT-Radien sind nicht alle notwendigen Daten vorhanden. [2]) W. KLEMM und P. HENKEL, Z. anorg. Ch. **207**, 77. 1932.

Daraus dürfte zu schliessen sein, dass im festen Stoff die intermolekularen Zwischenräume in der Reihe $SF_6 \rightarrow SeF_6 \rightarrow TeF_6$ relativ kleiner werden. Damit steht in Übereinstimmung, dass die Sublimationswärmen (σ) in dieser Reihe zunehmen, wenn auch nicht sehr stark (vgl. letzte Spalte der Tabelle 5).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft für die Bereitstellung der Hochspannungsanlage zu grösstem Dank verpflichtet.

Hannover, Institut für physikalische Chemie.
Februar 1933.

Ergänzungen zu meiner Arbeit: „Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide".

Von

M. Frankenthal.

(Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 33.)

Die Resultate einer früheren Arbeit werden auf Grund einer verbesserten Eichkurve korrigiert und einem eingehenden Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Devoto unterzogen.

Unter dem obigen Titel habe ich vor kurzem[1]) über einige von mir ausgeführte Messungen der DK von wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide berichtet. Inzwischen wurde mir durch die freundliche Übersendung von Separatabdrucken durch Herrn G. Devoto eine Reihe seiner Arbeiten über DK zugänglich[2]), die bis auf die letzte, zur Zeit der Abfassung meiner Arbeit zwar schon erschienen, mir jedoch damals nicht zugänglich waren, während die letzte erst jüngst erschienen ist. Da eine grosse Anzahl der von mir untersuchten Substanzen auch von Devoto untersucht worden sind, sei es mir gestattet, im folgenden zwischen unseren Resultaten einen Vergleich zu ziehen.

Die von Devoto verwendete Messmethode[3]) ist eine verbesserte erste Drudesche Methode, die auf der Messung der Wellenlänge einer stehenden elektrischen Welle beruht, während ich mit der zweiten Drudeschen Methode, also einer Resonanzmethode gearbeitet habe. Die Schwingung wird bei Devoto wie bei mir nach der Methode von Barkhausen und Kurz erzeugt; auch die verwendete Wellenlänge war in beiden Fällen ungefähr 90 cm. Der Vorteil der Devotoschen Methode beruht darin, dass die auf das Lösungsmittel mit der DK ε_0 bezogenen relativen DK $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ sich direkt durch den Vergleich zweier Wellenlängen ohne weitere Eichung ergeben. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass ziemlich beträchtliche Substanzmengen er-

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **19**, 328. 1932. [2]) G. Devoto und M. Stevenson, Gazz. **60**, 199. 1930. G. Devoto, Gazz. **60**, 208, 520. 1930. **61**, 733, 897. 1931. Rend. Lincei **14**, 432. 1931. **15**, 471. 1932. Gazz. **63**, 50. 1933. [3]) G. Devoto und M. Stevenson, Gazz. **60**, 199. 1930.

forderlich sind. Deshalb wurden von DEVOTO die von ihm untersuchten Lösungen nur bis zu sehr kleinen Konzentrationen gemessen, während sich meine Messungen im allgemeinen bis zu viel grösseren Konzentrationen erstrecken.

Bevor ich an den Vergleich zwischen den DEVOTOschen und meinen Ergebnissen herangehe, muss noch ein Umstand hervorgehoben werden, der eine gewisse Korrektion meiner loc. cit. angegebenen Resultate erforderlich macht. Zur Eichung meiner Apparatur für das Gebiet der DK über 80 wurde nämlich eine bei 22° gesättigte Harnstofflösung verwendet, für die nach den Messungen von SPEYER (nach entsprechender Korrektur) der Wert 93·6 angenommen worden war. Auf Grund früherer Messungen bei kleinen Konzentrationen vermutete Herr DEVOTO, dass dieser Wert zu klein sei, und stellte daher mit seiner Methode Messungen der DK von Harnstofflösungen als Funktion der Konzentration bei einer Temperatur von 15° C an[1]). Parallel dazu wurden im Physikalischen Institut in Prag auf Anregung von Herrn Prof. R. FÜRTH mit der Ellipsoidmethode[2]) die gleichen Messungen bei der gleichen Temperatur (bei 50 Perioden/sec) ausgeführt[3]). Das Resultat ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Die beiden Kurven fallen bei kleinen Konzentrationen, wie man sieht, vollkommen zusammen, für grosse Konzentrationen sind die Prager Werte etwas niedriger als die von DEVOTO. In der gleichen Figur sind auch noch die nach den Messungen von HARRINGTON[4]), WALDEN und WERNER[5]), KNIEPKAMP[6]) und WEBER[7]) konstruierten Kurven eingetragen.

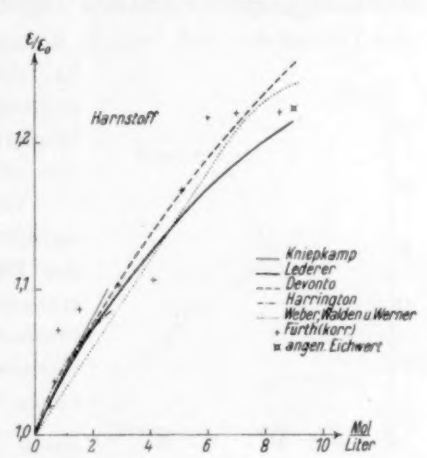


Fig. 1. DK von wässerigen Harnstofflösungen als Funktion der Konzentration gemäss verschiedenen Beobachtern.

[1]) Für die freundliche Mitteilung seiner Messungen bin ich Herrn Prof. DEVOTO zu grossem Dank verpflichtet. [2]) R. FÜRTH, Z. Physik **22**, 98. 1924. **44**, 256. 1927. [3]) Die Messungen wurden von Frl. M. LEDERER ausgeführt, der ich hierfür an dieser Stelle bestens danke. [4]) E. A. HARRINGTON, Physic. Rev. **8**, 581. 1916. [5]) P. WALDEN und O. WERNER, Z. physikal. Ch. **129**, 405. 1927. [6]) W. KNIEPKAMP, Z. Physik **51**, 95. 1928. [7]) R. WEBER, Z. Physik **70**, 711. 1931.

Das Kurvenbild zeigt, dass die DK mit steigender Konzentration keineswegs linear ansteigt, sondern langsamer, wie zuerst FÜRTH[1]) gefunden hat. Für die DK der bei 15° gesättigten Harnstofflösung nehmen wir als Mittelwert den Wert 100 an. Durch eigene Messungen habe ich in meiner ersten Arbeit festgestellt, dass die DK der gesättigten Lösung sich mit der Temperatur nur sehr wenig ändert, da zwei Einflüsse, nämlich die Zunahme der DK der Lösung mit wachsender Sättigungskonzentration und die Abnahme derselben mit steigender Temperatur sich beinahe kompensieren. Wir können daher innerhalb der Fehlergrenzen auch für die bei 22° gesättigte Harnstofflösung den Wert 100 benutzen, der in der Tat höher ist, als der von mir früher verwendete.

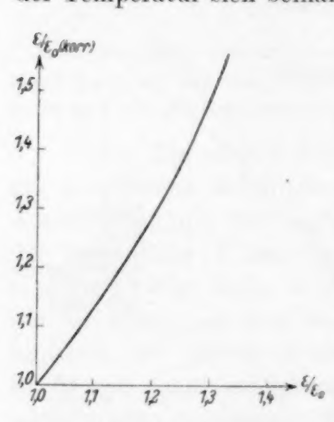


Fig. 2. Korrektionskurve zur Umrechnung der in der ersten Arbeit angegebenen DK-Werte.

Um die infolge der Verwendung eines unrichtigen Eichwertes inkorrekten Werte der DK der von mir gemessenen Substanzen zu korrigieren, wurde die Eichkurve unter Verwendung des neuen Eichwertes umgezeichnet. Der Vergleich der neuen und der alten Eichkurve ergibt für jeden Wert $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ der mit Verwendung der alten Eichkurve erhalten worden war, den korrigierten richtigen Wert $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (korr.) gemäss der neuen Eichkurve. In der Fig. 2 ist $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (korr.) als Funktion von $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ aufgetragen. Mit Hilfe dieser Kurve lassen sich leicht alle Zahlenangaben meiner früheren Arbeit auf die korrekten Werte umrechnen; um nicht zuviel Druckraum zu verbrauchen, wurde auf die vollständige Wiedergabe der umgerechneten Tabellen und Kurven verzichtet. Man sieht aus der Kurve der Fig. 2 ohne weiteres, dass für Werte von $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, die nur wenig grösser als Eins sind, die Abweichung zwischen korrigierten und unkorrigierten Werten nur unwesentlich ist und in die Fehlergrenzen fällt. Insbesondere fallen in diesen Bereich alle von DEVOTO gemessenen Werte, so dass wir uns zur Vergleichung unserer Resultate der unkorrigierten, in meiner ersten Arbeit enthaltenen Werte bedienen können.

[1]) R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63. 1923.

Für grosse $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ werden die Abweichungen immer grösser. Dies bewirkt offensichtlich, dass die Krümmung meiner Kurven, die die Abhängigkeit der DK von der Konzentration darstellen, für grosse Konzentrationen zu gross ist. Als Beispiel sei hier die nach der Korrektur richtiggestellte Fig. 7 meiner ersten Arbeit, die die DK von Glykokollösungen darstellt, hier als Fig. 3 wiedergegeben. Man sieht, dass nunmehr die Abweichungen zwischen meinen Resultaten und denen von HEDESTRAND wesentlich kleiner geworden sind. Die Tatsache jedoch, dass der Anstieg der DK gemäss meinen Messungen im Gegensatz zudenen von HEDESTRAND nicht linear erfolgt, bleibt bestehen, so dass auch die an diesen Umstand anknüpfende Diskussion in meiner ersten Arbeit hierdurch nicht berührt wird. Dies gilt im übrigen auch für sämtliche übrigen, aus meinen Resultaten gezogenen Schlussfolgerungen, die sich ja nur auf den allgemeinen Verlauf der Kurven und die relativen Unterschiede derselben für die verschiedenen Substanzen stützen, jedoch nicht auf die Absolutwerte der DK.

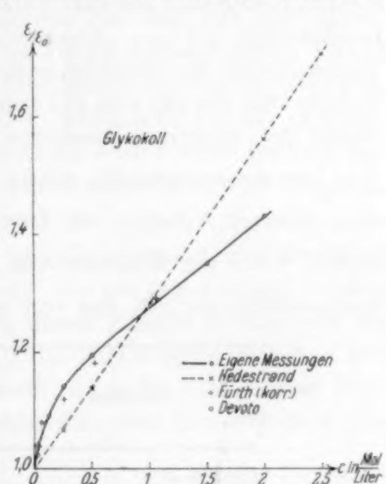


Fig. 3. DK von wässerigen Glykokolllösungen als Funktion der Konzentration gemäss verschiedenen Beobachtern.

Die Annahme eines unrichtigen, nämlich zu kleinen Eichwertes für die DK der gesättigten Harnstofflösung ist übrigens auch die Ursache dafür, dass die in der zitierten Arbeit von FÜRTH[1]) angegebene Abhängigkeit der DK wässeriger Lösungen von Harnstoff und Glykokoll von ihrer Konzentration mit den in den Fig. 1 und 3 wiedergegebenen Kurven nicht übereinstimmt. Rechnet man die Werte von FÜRTH unter Zugrundelegung des hier benutzten Eichwertes 100 um, so erhält man die korrigierten Werte, die zusammen mit den oben besprochenen Werten in die Fig. 1 und 3 eingetragen wurden. Man sieht, dass nunmehr eine systematische Abweichung zwischen den FÜRTHschen Werten und denen der anderen Beobachter nicht besteht;

1) R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63. 1923.

die grosse Streuung der Beobachtungspunkte ist wohl auf die Unvollkommenheit der von Fürth verwendeten Apparatur zurückzuführen, der in der zitierten Arbeit seine Ergebnisse selbst als bloss orientierende bezeichnet.

Da sich, wie bereits erwähnt wurde, die Messungen von Devoto an Aminosäuren und Polypeptiden nur bis zu sehr kleinen Konzentrationen erstrecken, müssen wir uns beim Vergleich zwischen seinen und meinen Resultaten auf den Anfang der von mir untersuchten Kurven beschränken, wo man ohne merklichen Fehler die Kurven durch ihre Tangenten im Koordinatenursprung ersetzen kann. In der folgenden Tabelle sind für die von uns gemeinsam untersuchten Substanzen die Werte der Richtungskonstante dieser Tangenten, also die Grössen $\frac{d}{dc}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ zusammengestellt, wie sie sich aus dem Zahlenmaterial aus den oben zitierten Arbeiten von Devoto und aus meiner Arbeit berechnen lassen. Über die Abnahme von $\frac{d}{dc}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ beim Übergang zu grösseren Konzentrationen gilt das von mir in meiner ersten Arbeit Gesagte.

Substanz	$\frac{d}{dc}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ (Frankenthal)	$\frac{d}{dc}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ (Devoto)
Glykokoll	0·51	0·34
α-Alanin	0·51	0·36
β-Alanin	—	0·45
Valin	0·33	0·32
Prolin	0·24	0·27
Glutaminsäure	0·54	0·34
γ-Aminobuttersäure	—	0·64
Glycylglycin	0·95	0·94
Glycinanhydrid	— 0·28	— 0·13
Glycyl-*l*-leucin	0·93	—
Glycyl-*d*-leucin	—	0·69
d-Leucyl-glycyl-glycin	1·13	0·69

Man sieht, dass im allgemeinen die Übereinstimmung zwischen unseren Ergebnissen eine recht gute, im Falle des Valins, des Prolins und des Glycylglycins sogar eine vollständige ist.

Die Werte für Glykokoll und α-Alanin sind bei Devoto ziemlich viel niedriger als bei mir, die Ursache hierfür könnte eventuell auf der Verschiedenheit der Temperaturen beruhen. Übereinstimmend finden wir jedoch, dass für beide erwähnte Substanzen die Werte von

$\frac{d}{dc}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)$ gleich gross sind. Für β-Alanin findet Devoto einen grösseren Wert als für α-Alanin, in Übereinstimmung mit dem, was theoretisch zu erwarten war, wie in meiner Arbeit auf S. 342 bereits erwähnt wurde.

Für Glutaminsäure findet Devoto den gleichen Wert wie für Glykokoll, während mein Wert für die erstere Substanz höher ist als für die letztere. Nach Devoto soll die Glutaminsäure Zwitterionen von zweierlei Art bilden derart, dass das der Aminogruppe näherstehende Carboxyl stärker dissoziiert ist als das fernerstehende. Demnach müssen andere Zwitterionen mit Dipolmomenten von der Grössenordnung des Glykokolls noch in geringer Zahl solche von der Grössenordnung der γ-Aminobuttersäure vorhanden sein, für die Devoto den Wert 0·64 findet. Mein Resultat für die Glutaminsäure ist demnach durchaus plausibel.

Für Glycinanhydrid finden wir übereinstimmend eine Erniedrigung der DK an Stelle einer Erhöhung, wie bei den übrigen Stoffen. Die von Devoto gegebene Erklärung dieses Effekts stimmt mit der meinen vollkommen überein. Worauf die Abweichung zwischen den Zahlenwerten unserer Messungen beruht, ist nicht unmittelbar klar; vielleicht spielt auch hier der Unterschied in den Temperaturen eine Rolle.

Für das Dipeptid Glycylglycin finden wir übereinstimmend eine wesentlich höhere DK als für das Glykokoll. Die von Devoto gegebene Erklärung deckt sich mit der meinen. Für Glycylleucin finden wir ebenfalls übereinstimmend kleinere Werte als für Glycylglycin, was wegen des kleineren Dipolmoments von Leucin gegenüber Glykokoll zu erwarten ist. Der Devotosche Wert ist jedoch kleiner als der meine; zu bedenken ist freilich, dass es die d-Verbindung und ich die l-Verbindung untersucht habe, was jedoch den Unterschied in den Resultaten kaum verständlich machen kann.

Für das Tripeptid Leucylglycylglycin findet Devoto einen kleineren Wert als für das Dipeptid, während ich einen etwas grösseren Wert finde. Das letztere Resultat ist im Hinblick auf die Tatsache, dass für das Tripeptid ein grösseres Dipolmoment zu erwarten ist als für das Dipeptid, plausibler, doch ist es nicht unmöglich, dass mein Wert, wie ich in meiner Arbeit S. 340 erwähnte, wegen anomaler Absorption systematisch zu hoch ist. Zur Klärung dieser Verhältnisse sind noch weitere Messergebnisse abzuwarten.

Zum Schluss möge noch hervorgehoben werden, dass zwar, wie in meiner ersten Arbeit erwähnt wurde, KÜSTER als erster den Namen Zwitterion eingeführt hat, dass aber bereits einige Jahre früher BREDIG[1]) für die Aminosäuren die Bildung eines gleichzeitig positiv und negativ geladenen Individuums, also eines Dipols, postuliert hatte.

[1]) G. BREDIG, Z. physikal. Ch. **13**, 323, Fussnote. 1894.

Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen ist die in meiner ersten Arbeit erwähnte Untersuchung von J. WYMAN jr. und T. L. MACMEECIN veröffentlicht worden (J. Am. chem. Soc. **55**, 908. 1933). Die Autoren finden für Glycylglycin in Übereinstimmung mit mir den Wert 0·91, für aus Tripeptid Glycylglycylglycin den Wert 1·45, der im Einklang mit der obigen Überlegung in der Tat etwas grösser ist als mein Wert für Leucylglycylglycin. Für das Tetrapeptid finden die amerikanischen Autoren den Wert 2·04, für das Pentapeptid 2·75 und für das Hexapeptid 3·00, also, wie zu erwarten war, in der Tat mit wachsender Länge des Moleküls steigende Werte des Dipolmoments der Zwitterionen.

Jerusalem, Februar 1933.

Spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Schmelzwärme von Fluorwasserstoff.

Von

J. Dahmlos und G. Jung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 3. 33.)

Es wurden die spezifischen Wärmen von festem und flüssigem Fluorwasserstoff von 98° bis 273° K gemessen. Der Schmelzpunkt liegt bei 190·09° K. Die Schmelzwärme von 20 g *HF* beträgt 1094 cal.

Die schon vor längerer Zeit von uns auf Veranlassung von Herrn Prof. FREDENHAGEN ausgeführten Messungen hatten neben der Bestimmung der Schmelzwärme des Fluorwasserstoffs die Messung der spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Fluorwasserstoffs zum Ziel, mit deren Hilfe bei Kenntnis der Verdampfungswärmen zu einmolekularem Dampf eine Berechnung der chemischen Konstanten möglich wäre. Leider haben sich nicht nur die dazu erforderlichen Messungen der Dampfdrucke, sondern auch die der Dampfdichten (gesättigter Fluorwasserstoffdampf ist stark polymerisiert[1])) als schwieriger herausgestellt, als ursprünglich angenommen wurde. Da insbesondere die Kenntnis der Polymerisationsgleichgewichte im Dampf, deren Bearbeitung in Angriff genommen ist, nicht alsbald zu erwarten ist, geben wir die Messungen von spezifischer Wärme und Schmelzwärme hier kurz wieder.

Die Messungen erstrecken sich über das Temperaturgebiet von 98° K bis Zimmertemperatur. Bei tieferen Temperaturen bis zu ~11° K haben auf Bitte von Herrn Prof. FREDENHAGEN die Herren K. CLUSIUS, K. HILLER und J. V. VAUGHEN nach Abschluss unserer Messungen Bestimmungen mit dem von uns gefüllten und benutzten Silbergefäss ausgeführt[2]). Die angewandte Methode war die von A. EUCKEN[3]) und seinen Schülern durchgebildete. Ein zylindrisches mit *HF* gefülltes Silbergefäss hing in einem evakuierten Glasgefäss.

---

[1]) J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Am. chem. Soc. **46**, 2183. 1924. K. FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **210**, 210. 1933. [2]) Z. physikal. Ch. (B) **8**, 427. 1930. [3]) A. EUCKEN, Physikal. Z. **10**, 586. 1910. A. EUCKEN und E. KARWAT, Z. physikal. Ch. **112**, 467. 1924.

Das Silbergefäss trug, durch bakelitgetränkte Seide isoliert, eine Wicklung von Konstantandraht und eine weitere von Platindraht. Die durch den Konstantandraht zugeführte Heizenergie wurde durch Messung von Stromstärke, Spannung und Zeit bestimmt. Die Widerstandsänderung des Platindrahts gab die zugehörige Temperaturerhöhung. Die Widerstandsmessung wurde nach der WHEATSTONEschen Brückenmethode ausgeführt. Als Messbrücke diente ein von C. DRUCKER beschriebenes Modell[1]). Vergleichswiderstand war ein Normalwiderstand von Hartmann & Braun von 100 Ohm. Ein Spiegelgalvanometer diente als Nullinstrument. Die Eichung des Platindrahts geschah durch Messung seines Widerstands bei der Temperatur des schmelzenden Eises, der festen Kohlensäure und einigen Temperaturpunkten im Gebiet der flüssigen Luft. Die Temperaturen wurden mit dem STOCKschen Kohlensäure- bzw. Sauerstoffdampfdruckthermometer kontrolliert.

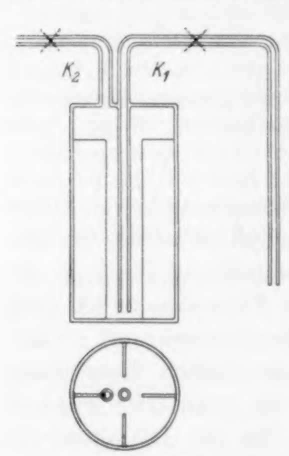


Fig. 1. Silbernes Calorimetergefäss in Aufriss und Grundriss. An den mit Kreuzen bezeichneten Stellen wurde abgeschmolzen.

In zwei getrennten Versuchsreihen wurden zwei verschiedene Gefässe benutzt, ein grösseres und ein kleineres, deren Gestalt aus Fig. 1 hervorgeht. In den Deckel der zylindrischen Gefässe waren zwei Silberkapillaren K_1 und K_2 eingelötet. K_1 führte bis auf den Boden, K_2 endete direkt unter dem Deckel. Zur besseren Wärmeübertragung auf den Inhalt waren beim kleineren Gefäss an die Innenwand des Zylindermantels vier kreuzweise angeordnete Silberbleche angelötet. Zur Füllung wurde zunächst eine bekannte Menge HF aus sorgfältig getrocknetem KHF_2 in ein Platingefäss destilliert. Durch den mit Wachs—Kolophonium gut gedichteten Schwefelstopfen dieses Gefässes war die Kapillare K_1 durchgeführt. Durch Ansaugen bei K_2 wurde dann die Flusssäure in das mit fester Kohlensäure gekühlte Calorimetergefäss übergehebert. Die beiden Kapillaren werden dann mit einer Zange breitgedrückt und oberhalb der Kniffstellen durchgeschnitten. Während das Calorimetergefäss sich noch in fester Kohlensäure befand,

[1]) C. DRUCKER, Z. Elektrochem. **33**, 150. 1927.

wurden die beiden Kapillaren mit dem Knallgasgebläse zugeschmolzen, was sich ohne Gefahr bewerkstelligen liess. In das grosse Gefäss wurden auf diese Weise 16·895 g *HF*, in das kleinere 8·927 g *HF* eingebracht.

Nach dem Einhängen des Calorimetergefässes in den Vakuumglasmantel gingen die Messungen in der üblichen Weise vonstatten. Die Apparatur wurde mit Wasserstoff beschickt und mit flüssiger Luft heruntergekühlt. Wenn die Temperatur des Calorimeters nicht weiter fiel, wurde der Wasserstoff abgepumpt. Durch das Wegpumpen des Gases wird der Wärmeaustausch mit dem Kältebad verschlechtert, der Wärmezustrom durch die Zuführungsdrähte zum Calorimeter überwiegt. Die Temperatur steigt schnell an, bis wieder Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr durch die Zuführungsdrähte und Wärmeabgabe an das Kältebad eintritt. Das Platinthermometer zeigt dann einen gleichmässig aufsteigenden Temperaturgang an. Dieser Gang wurde beobachtet, eine bekannte elektrische Energie dem Konstantandraht zugeführt und dann der Gang der Nachperiode beobachtet. War der Gang der Nachperiode aufsteigend, wurde er gleich als Vorperiode der nächsten Messung benutzt. Hatte sich nach einigen Heizungen der Temperaturgang umgekehrt, wurde vor der Fortsetzung der Messungen durch Wegziehen des Dewar-Gefässes oder Auswechslung der flüssigen Luft gegen feste CO_2 oder sonstige geeignete Kältebäder der Temperaturgang wieder aufsteigend gemacht.

Die Heizdauer variierte zwischen 60 Sekunden bei den tieferen Temperaturen bis 300 Sekunden bei den höheren Temperaturen. Die zugeführte Heizenergie schwankte zwischen 10 und 25 cal. Um die Sicherheit zu erhöhen, wurde das gleiche Temperaturgebiet möglichst mit verschiedener Energiedichte bestrichen.

Bei dem grösseren Gefäss, das keine Einrichtung zur besseren Wärmeübertragung an den Inhalt hatte, machte sich bei der Heizung eine ganz beträchtliche Wärmestauung unangenehm bemerkbar. Nach Ausschaltung des Heizstromes trat vor dem Eintreten der regelmässigen Nachperiode zunächst ein Temperatursturz von mehreren Graden auf, was für die Genauigkeit der Messungen natürlich von grossem Nachteil ist. Abgesehen von der Messung der Schmelzwärme, werden wir daher auf die Bestimmungen mit diesem Gefäss nicht eingehen.

Die Messungen der spezifischen Wärmen mit dem kleinen Gefäss sind in einer graphischen Darstellung vereinigt. Die Streuung

der Messpunkte ist danach recht erheblich, besonders in der Umgebung des Schmelzpunktes, wo die Schwankungen 10% und mehr erreichen. Woher diese beträchtlichen Schwankungen, die das Mass der sonst bei derartigen Messungen zulässigen Fehlergrenze weit übersteigen, rühren, konnte nicht sicher entschieden werden. Wir haben aus diesem Grunde eine grosse Zahl von Einzelmessungen gemacht, die in Fig. 2 eingetragen sind. Ob die wahren Werte für den festen Zustand wirklich

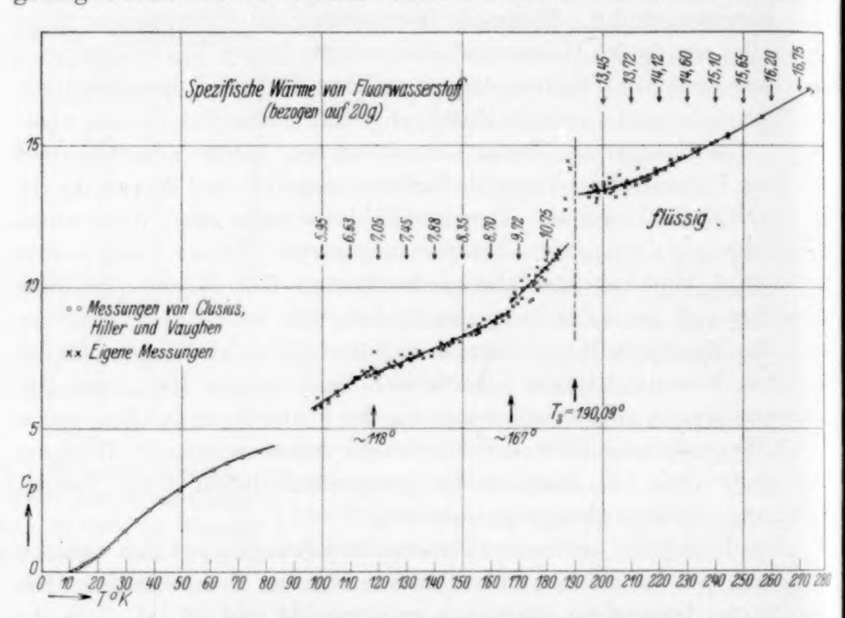


Fig. 2. Die mit Pfeilen bezeichneten Zahlen geben die graphisch interpolierten spezifischen Wärmen von 10 zu 10 Grad steigend an.

durch drei nicht aneinander anschliessende Kurvenstücke wiedergegeben werden, d. h. ob bei ~118° und ~167° tatsächlich Umwandlungen erfolgen, ist nicht sicher zu entscheiden. Jedenfalls sind die Umwandlungswärmen so gering, dass sie sich nicht durch Haltepunkte bemerkbar machten. Einzig der stark herausfallende Punkt bei 118° deutet auf eine Umwandlungswärme. Ein Vergleich mit den in der Fig. 2 ebenfalls eingetragenen Messungen von Clusius, Hiller und Vaughen zeigt, dass die Messungen nicht aneinanderschliessen. Es hat den Anschein, als ob in der Gegend von 80° bis 90° K eine Umwandlung erfolgt. In diesem Gebiet sind daher neue Messungen erforderlich.

Die Versuchsanordnung erlaubte eine sehr genaue Bestimmung der Schmelztemperatur des *HF*. Das mit Wasserstoff von einigen Millimetern *Hg*-Druck gefüllte Mantelgefäss wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Das Erstarren der Flusssäure im Calorimeter gab sich durch äusserst langsames Absinken der Temperatur zu erkennen, ohne einen scharfen Haltepunkt (Unterkühlung). Pumpte man in diesem Stadium den Wasserstoff ab, so stieg die Temperatur momentan auf den Schmelzpunkt und blieb minutenlang konstant, bis schliesslich erneuter Abfall eintrat. Eine ganze Reihe von Bestimmungen führte sehr scharf zu dem Wert $-83{\cdot}01°$ C, was mit der neuesten Messung von J. Simons[1]) ($-83°$ C) vollkommen übereinstimmt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Schmelzwärme des *HF* gemessen. Das geschah in bekannter Weise, indem von einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes beginnend bis zum beendeten Schmelzen eine bekannte elektrische Energie zugeführt wurde. Die spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Fluorwasserstoffs wurden für den Schmelzpunkt extrapoliert und die auf das Konto der Temperaturerhöhung fallende Energiemenge von der insgesamt zugeführten subtrahiert. Die so gefundenen Werte für die molekulare Schmelzwärme sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Schmelzwärme des Fluorwasserstoffs.

Versuch Nr.	Zugeführte Energie	Anzahl Mole *HF* (20 g *HF*)	Temperatur-steigerung	Schmelzwärme pro 10 g
1	1068 cal	0·8446 (grosses Gefäss)	von − 89 bis − 82	1077
2	570·2 „	0·4463 (kleines Gefäss)	„ − 86·5 „ − 76·1	1115
3	570·8 „	0·4463 „ „	„ − 88·6 „ − 74·3	1054
4	674·5 „	0·4463 „ „	„ − 96·6 „ − 75·7	1126
5	646·2 „	0·4463 „ „	„ − 98·8 „ − 75·8	1099

Mittel: 1094 cal/Mol mit einem mittleren Fehler von ± 13 cal.

Bildet man den Quotienten aus molekularer Schmelzwärme und absoluter Schmelztemperatur, so erhält man den Wert 5·7, der in die Grössenordnung des gleichen Quotienten für Wasser 5·3 fällt, während die übrigen Halogenwasserstoffe etwa 3·4 geben.

[1]) J. Simons, J. Am. chem. Soc. **46**, 2179. 1924.

Nach Messungen von K. FREDENHAGEN[1]) ist das Molekulargewicht beim Schmelzpunkt $\simeq 74$[2]). Das entspricht einem Assoziationsfaktor 3·7. Die Dampfdruckerniedrigung $\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}$ würde für eine 1 norm. Lösung den Wert $\frac{1}{50/3 \cdot 7} = \frac{1}{13 \cdot 5}$ ergeben. Die molekulare Schmelzwärme für ein $(HF)_{3 \cdot 7}$ Molekül beträgt $\Lambda_s = 3 \cdot 7 \cdot 1094 = 4048$ cal. Die Gefrierpunktserniedrigung beträgt also:

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p} \frac{R T_s^2}{\Lambda_s} = 1 \cdot 30_9{}^{\circ}.$$

---

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. Ch. **210**, 210. 1933. [2]) Direkte Messungen liegen für $-78 \cdot 0^{\circ}$ C vor. Das Molekulargewicht beträgt daselbst 74·2.

Greifswald, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts. März 1933.

Der thermische Ozonzerfall.

Von

A. Glissmann und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 33.)

1. Einleitung. 2. Versuche mit wechselnden Ozondrucken in verschiedenen Gefässen. 3. Der Einfluss des Sauerstoffs. 4. Der Temperaturkoeffizient. 5. Diskussion der Ergebnisse. 6. Aufstellung eines Reaktionsschemas. 7. Der Einfluss der Fremdgase auf die Reaktion.

Einleitung.

Der thermische Ozonzerfall ist schon des öfteren eingehend untersucht worden, wohl insbesondere deshalb, weil er wegen des einfachen Baues des Ozonmoleküls interessante Ergebnisse für die chemische Reaktionskinetik zu liefern versprach. Auf die älteren Arbeiten, die allgemein mit ozonisiertem Sauerstoff, der nur etwa 5% Ozon enthielt, ausgeführt wurden, soll hier nicht näher eingegangen werden, einmal, weil ihre Resultate infolge der damals noch unvollkommenen Versuchstechnik häufig durch Nebenreaktionen gefälscht sind, dann aber auch, weil sie bereits an anderen Stellen[1]) kritisch besprochen worden sind.

Riesenfeld und Bohnholtzer[2]) studierten zum erstenmal den Zerfall von konzentriertem Ozon, das sie durch Ausfrieren des Ozon—Sauerstoff-Gemisches und Abpumpen des Sauerstoffs darstellten. Zur Deutung ihrer Resultate nehmen sie an, dass sich eine homogene monomolekulare und eine homogene bimolekulare Reaktion überlagern. Die bimolekulare Reaktion soll unabhängig vom Gesamtdruck sein, während die monomolekulare nach ihren Angaben dem jeweils herrschenden Druck umgekehrt proportional ist.

Riesenfeld und Wasmuth[3]) haben den Einfluss von Fremdgasen untersucht. Sie geben für die monomolekulare und bimolekulare Geschwindigkeitskonstante folgenden Ausdruck an:

$$k_{\text{mon}} = A_1 + B_{1G} \Pi_G \frac{1}{\text{Min}}, \quad k_{bi} = A_2 + B_{2G} \Pi_G \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}},$$

[1]) Riesenfeld und Bohnholtzer, Z. physikal. Ch. **130**, 241. 1927. Schumacher und Sprenger, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 446. 1930. [2]) Riesenfeld und Bohnholtzer, loc. cit. [3]) Riesenfeld und Wasmuth, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 397. 1929.

wo A_1 und A_2 von dem Zusatzgas unabhängige Konstanten sind, B_{1G} und B_{2G} spezifische Faktoren und π_G den Partialdruck des Zusatzgases bedeuten. B_{1G} ist negativ, d. h. die monomolekulare Reaktion wird gehemmt, und zwar von den Gasen zunehmend in der Reihenfolge Stickstoff, Argon, Kohlensäure. B_{2G} ist positiv und wird grösser in der Reihenfolge Helium, Argon, Stickstoff, Kohlensäure.

Schumacher und Sprenger[1]) haben den Ozonzerfall bei kleinen Drucken ($1{\cdot}6$ bis $0{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) in einem 5-Liter-Reaktionsgefäss aus Quarz gemessen. Während man nach den Versuchen von Wasmuth einen rein monomolekularen Verlauf erwarten müsste, fanden sie bei derselben Ozonkonzentration viel kleinere Konstanten. Sie schlossen daraus, dass der monomolekulare Zerfall heterogen sein müsse. Da nämlich ihr Reaktionsgefäss gegenüber dem von Wasmuth benutzten, bezogen auf die gleiche Oberfläche, ein viel grösseres Volumen hatte, musste in ihrem Falle eine etwa vorhandene Wandreaktion gegen die homogene Gasreaktion zurücktreten.

Versucht man, mit den von Riesenfeld und Mitarbeitern angegebenen Daten die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Zerfalls aus der Stosszahl und der Aktivierungswärme zu berechnen, so findet man, dass sie gegen die experimentell bestimmte viel zu klein ist. Riesenfeld und Wasmuth[2]) nehmen daher zur Deutung ihrer Resultate eine Energiekette an. Das von ihnen angegebene Reaktionsschema lässt sich aber kaum begründen und führt ausserdem nicht zur Wiedergabe der Versuchsresultate. Schumacher und Sprenger[1]) deuten die grosse Geschwindigkeit dadurch, dass sie die innere Energie der Ozonmoleküle zur Aktivierung heranziehen.

Nun muss bemerkt werden, dass bei fast allen bisherigen Arbeiten die Versuchsmethode noch nicht so ausgebildet war, um einwandfreie Resultate zu erhalten. Beinahe immer wurden aus einer grossen Anzahl von Versuchen diejenigen mit der kleinsten Geschwindigkeit ausgesucht. Man nahm an, dass die anderen durch katalytische Reaktionen gefälscht waren. Dies war auch wahrscheinlich richtig. Da aber häufig zwischen sogenannten guten Versuchen solche mit grosser Geschwindigkeit lagen, ohne dass man im allgemeinen einen Grund für die plötzliche Änderung angeben konnte, so war naturgemäss die Absolutgeschwindigkeit nicht sehr genau bestimmt. Vor allem konnte man nicht mit Sicherheit sagen, ob die wirkliche Geschwindigkeit

[1]) Schumacher und Sprenger, loc. cit. [2]) Riesenfeld und Wasmuth, Z. physikal. Ch. (B) 8, 314. 1930.

nicht doch kleiner war, als die experimentell gefundene. Ferner war zu befürchten, dass Feinheiten im Reaktionsverlauf infolge von Nebenreaktionen bzw. zu grosser Streuung der erhaltenen Werte nicht entdeckt werden konnten. Der Temperaturkoeffizient und damit die Aktivierungswärme waren naturgemäss nur sehr ungenau bekannt. Beide sind aber für die Rechnung von grosser Bedeutung.

Um diese Unsicherheit zu beseitigen und um die sich widersprechenden Versuche von RIESENFELD und WASMUTH einerseits und SCHUMACHER und SPRENGER andererseits zu erklären, erwies es sich als notwendig, den Ozonzerfall mit grösstmöglicher Genauigkeit noch einmal experimentell zu untersuchen, und zwar in einem grossen Konzentrationsbereich bei verschiedenen Temperaturen, in verschiedenen Reaktionsgefässen — sowohl nach dem Gefässmaterial wie nach dem Verhältnis von Oberfläche : Volumen — und unter Zusatz von Fremdgasen.

Die Versuche haben nun gezeigt, dass der Ozonzerfall wesentlich komplizierter verläuft, als man eigentlich bei einem so einfachen Molekül annehmen sollte. Da aber alle unsere Versuche reproduzierbar waren und niemals einer herausfiel, so konnte mit grosser Sicherheit angenommen werden, dass die experimentellen Ergebnisse richtig sind und dem „reinen" Ozonzerfall entsprechen. Verglichen mit den früheren Arbeiten sind die Geschwindigkeitskonstanten kleiner. Die Versuche von RIESENFELD und BOHNHOLTZER[1]) ergeben eine nur wenig grössere Zerfallsgeschwindigkeit, aber einen etwas anderen Reaktionsverlauf, die von SCHUMACHER und SPRENGER zeigen gleichen Verlauf. Auf Grund dieser, nunmehr als einwandfrei angesehenen Versuche ist es auch gelungen, eine Reaktionsgleichung und einen Mechanismus anzugeben, der es in befriedigender Weise gestattet, ohne gekünstelte Annahmen den Reaktionsverlauf bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und Konzentrationen darzustellen.

Apparatur und Herstellung der Gase.

Da der Ozonzerfall durch organische Substanzen ausserordentlich stark katalysiert wird, wurden in der gesamten Apparatur keine Fetthähne verwendet. Als Reaktionsgefässe dienten nacheinander eine 1 Liter-Kugel aus gewöhnlichem Glas, eine Quarzkugel von etwa 1 Liter, eine Kugel von 12 Liter Inhalt aus Jenaer Geräteglas und ein Gefäss aus gewöhnlichem Glas mit grosser Oberfläche und kleinem Volumen.

---

[1]) RIESENFELD und BOHNHOLTZER, loc. cit.

Das Schema der Apparatur zeigt Fig. 1. Das Reaktionsgefäss (*RG*) war durch ein Kapillarrohr mit einem Quarzmanometer (*M*) und einem Bodensteinschen Glasventil (V_1) verbunden. Es befand sich bei den Versuchen zwischen 70° und 100° in einem Wasserthermostaten, bei den Versuchen bei 110° in flüssigem Paraffinöl. Durch elektrische Temperaturregulierung konnte die Temperatur auf 0·1° konstant ge-

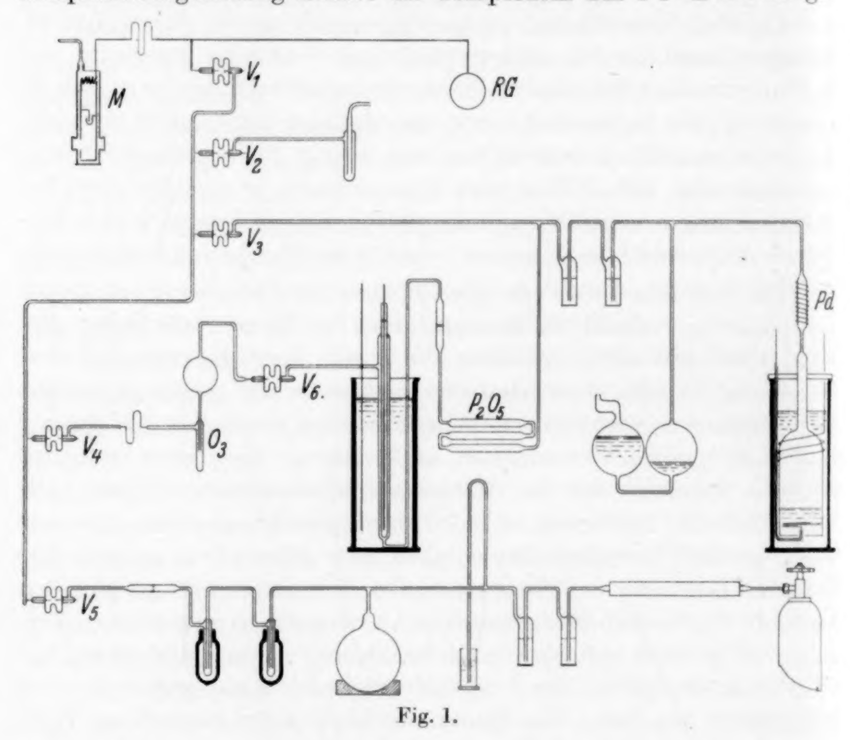


Fig. 1.

halten werden. Der Thermostat war, um ihn leicht entfernen zu können, auf einer vertikal verschiebbaren Bühne aufgestellt. Das Quarzmanometer diente als Nullinstrument; der Kompensationsdruck wurde an einem Quecksilber- oder Bromnaphthalinmanometer abgelesen. Die Leitung vom Reaktionsgefässventil führte zu vier anderen Ventilen (V_2 bis V_5), die zur Pumpe, zum Sauerstoff-, zum Ozon- und zum Fremdgasvorrat führten.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus 33 % iger Kalilauge entwickelt und über Palladiumasbest geleitet, der auf 300° geheizt war. Er strömte durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefel-

säure, durch ein Phosphorpentoxydrohr und ein Schottsches Staubfilter und gelangte dann in einen Siemens-Ozonisator. Das Sauerstoff—Ozon-Gemisch wurde durch ein Glasventil (V_6) geleitet und ausgefroren. Durch Abpumpen des Sauerstoffs konnte annähernd 100%iges Ozon dargestellt werden.

Als Fremdgase wurden Stickstoff, Helium, Kohlensäure und Sauerstoff zugesetzt. Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, über erhitztes Kupferoxyd und eine reduzierte Kupferspirale und durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure geleitet, bevor er in das Vorratsgefäss gelangte. Vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäss musste er zwei mit Absorptionskohle gefüllte und mit flüssiger Luft gekühlte Fallen durchstreichen und ein Staubfilter passieren.

Helium wurde in derselben Weise gereinigt.

Kohlensäure wurde im Kippschen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelt, durch Waschflaschen mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure geleitet, ausgefroren und mehrfach destilliert.

Versuche.

Das Ozon wurde direkt in das auf die Reaktionstemperatur geheizte Gefäss gebracht und der Zerfall durch Messung des Druckanstiegs in wachsenden Zeitintervallen verfolgt. Die genaue Anfangskonzentration wurde aus dem Enddruck bestimmt, der so erreicht wurde, dass das Reaktionsgefäss mit der Flamme oder in einem Luftbad auf höhere Temperatur (über 200° C) erhitzt wurde[1]).

In den folgenden Versuchstabellen bedeuten die Zahlen am Kopf der Versuche der Reihe nach: Die Versuchstemperatur, den Gesamtdruck und den Sauerstoffdruck zu Beginn des Versuchs in Millimetern Quecksilber und die Konzentration des Ozons in Mol/Liter. In den Spalten stehen: Die Zeit t in Minuten, die Ozonkonzentration in Mol/Liter, die nach der Formel

$$k_2 = \frac{c_1 - c_2}{c_1 \cdot c_2 (t_2 - t_1)} \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$$

berechnete bimolekulare Konstante, die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{\Delta O_3}{\Delta t_{\text{exp}}}$ und die nach einer später entwickelten Formel berechnete Geschwindigkeit.

[1]) Riesenfeld und Wasmuth (loc. cit.) füllten ihr Gefäss bei Zimmertemperatur und heizten dann auf die Versuchstemperatur. Dabei verstrichen ungefähr 20 Minuten, und während dieser Zeit zerfiel bereits ein grosser Teil des Ozons, so dass niemals der Zerfall von konzentriertem Ozon gemessen werden konnte.

Der Einfluss der Ozonkonzentration und der Wand auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Es soll im folgenden zunächst festgestellt werden, welchen Einfluss die Ozonkonzentration auf die Zerfallsgeschwindigkeit ausübt, ferner soll entschieden werden, ob die Gefässwand den Gang der Reaktion irgendwie beeinflusst. Um dies tun zu können, wurden Serien von Versuchen mit verschiedenen Ozonkonzentrationen in Gefässen ausgeführt, die sich sowohl hinsichtlich des Materials wie des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen weitgehend unterschieden. Es gelangten zur Verwendung:

Gefäss I von besonderer Form aus gewöhnlichem Glas mit

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{628 \text{ cm}^3}{740 \text{ cm}^2} = 0.85 \text{ cm}.$$

Gefäss II, eine Kugel aus gewöhnlichem Glas mit

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{1000 \text{ cm}^3}{483 \text{ cm}^2} = 2.1 \text{ cm}.$$

Gefäss III, eine Kugel aus Quarz mit

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{1278 \text{ cm}^3}{570 \text{ cm}^2} = 2.25 \text{ cm}.$$

Gefäss IV, eine Kugel aus Jenaer Geräteglas mit

$$\frac{\text{Volumen}}{\text{Oberfläche}} = \frac{12000 \text{ cm}^3}{2530 \text{ cm}^2} = 4.74 \text{ cm}.$$

Die folgenden Versuche sind geordnet nach den einzelnen Gefässen und nach steigenden Ozondrucken.

Versuche im Gefäss II.

Versuch 7.
90° C. 28·3 mm. 0·1 mm. 1·247 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	1·247	—	—	—
46	1·114	2·08	0·064	0·066
104	0·964	2·40	0·060	0·057
174	0·817	2·67	0·047	0·045
287	0·639	3·09	0·036	0·034
378	0·534	3·38	0·026	0·023

Versuch 10.
90° C. 57·6 mm. 0·9 mm. 2·503 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	2·503	—	—	—
13·75	2·317	2·07	0·28	0·29
23·5	2·223	2·13	0·25	0·26
35·0	2·103	2·26	0·24	0·24
46·0	2·000	2·21	0·21	0·22
64·75	1·842	2·32	0·19	0·20
85·0	1·672	2·54	0·19	0·18
113·0	1·483	2·71	0·16	0·15
145·0	1·297	2·98	0·13	0·12
182·0	1·122	3·29	0·11	0·09
224·0	0·954	3·75	0·09	0·07
272·0	0·791	4·50	0·08	0·06

Versuche im Gefäss II (Fortsetzung).

Versuch 12.

90° C. 116·8 mm. 8·0 mm. 4·81 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{ber}}}$
0	4·81	—	—	—
10·8	4·32	2·17	1·02	1·04
27·5	3·723	2·24	0·82	0·85
45·9	3·180	2·47	0·67	0·69
58·0	2·880	2·69	0·56	0·55
84·0	2·378	2·83	0·44	0·43
139·0	1·633	3·46	0·30	0·28
176·0	1·324	3·85	0·19	0·17
225·0	1·017	4·66	0·14	0·11

Versuch 14.

90° C. 156·6 mm. 12·6 mm. 6·36 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{ber}}}$
0	6·36	—	—	—
3·92	6·05	2·06	1·78	1·90
9·83	5·61	2·19	1·69	1·71
17·42	5·12	2·24	1·45	1·51
27·50	4·58	2·24	1·21	1·30
37·0	4·13	2·56	1·09	1·08
49·5	3·64	2·58	0·88	0·90
62·5	3·19	2·98	0·70	0·75
80·0	2·73	3·01	0·59	0·58
111·0	2·14	3·26	0·43	0·41
155·0	1·57	3·82	0·29	0·26
202·0	1·19	4·30	0·18	0·16

Versuch 16.

90° C. 188·0 mm. 15·4 mm. 7·63 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{ber}}}$
0	7·63	—	—	—
3·57	7·21	2·17	2·69	2·72
7·73	6·76	2·19	2·41	2·47
12·38	6·31	2·26	2·19	2·23
16·87	5·94	2·22	1·87	1·99
23·25	5·45	2·37	1·75	1·79
30·75	4·95	2·44	1·49	1·53
38·85	4·48	2·55	1·28	1·31
48·05	4·04	2·69	1·10	1·10
59·15	3·59	2·80	0·92	0·92
72·17	3·144	3·01	0·77	0·75
87·53	2·733	3·28	0·61	0·59
106·60	2·304	3·52	0·50	0·46
128·17	1·945	3·73	0·38	0·34
161·25	1·520	4·32	0·29	0·24
204·75	1·158	4·72	0·19	0·16

Versuch 17.

90° C. 287·1 mm. 42·7 mm. 10·81 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{ber}}}$
0	10·81	—	—	—
4·45	9·67	2·45	5·80	5·42
7·32	9·05	2·47	4·88	4·66
10·64	8·42	2·44	4·23	4·15
15·72	7·62	2·47	3·57	3·52
20·20	7·02	2·51	3·04	3·09
27·07	6·24	2·58	2·56	2·39
35·08	5·44	2·94	2·27	2·11
46·50	4·72	2·44	1·45	1·64
58·07	4·06	2·99	1·30	1·28
71·18	3·50	2·99	0·96	0·98
85·58	2·998	3·57	0·79	0·76
107·50	2·448	3·39	0·57	0·55
133·50	1·962	3·89	0·42	0·42
150·42	1·731	3·98	0·31	0·27
205·75	1·220	4·39	0·21	0·20

Versuch 18.

90° C. 408·7 mm. 109·9 mm. 13·20 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\text{ber}}}$
0	13·20	—	—	—
1·17	12·64	2·78	10·60	8·79
2·28	12·16	2·78	9·74	8·26
3·80	11·56	2·67	9·08	7·70
5·13	11·10	2·69	7·83	7·10
6·42	10·68	2·71	7·28	6·68
7·73	10·30	2·62	6·56	6·25
9·13	9·94	2·58	6·00	5·85
10·83	9·50	2·69	5·76	5·52
12·90	9·03	2·62	5·13	5·00
17·48	8·17	2·54	4·29	4·45
19·54	7·81	2·71	3·96	3·98
21·88	7·46	2·62	3·42	3·58
28·37	6·61	2·66	2·97	3·12
46·58	4·97	2·73	2·03	2·14
51·97	4·63	2·76	1·45	1·53
59·05	4·16	2·85	1·27	1·33
65·67	3·91	2·89	1·09	1·14
73·57	3·585	2·94	0·94	0·99
82·75	3·240	3·21	0·85	0·83
94·25	2·907	3·10	0·66	0·68
106·33	2·604	3·28	0·56	0·56
120·0	2·320	3·41	0·47	0·46
145·0	1·950	3·28	0·34	0·35
183·0	1·545	3·55	0·24	0·24
224·5	1·253	3·26	0·16	0·16
307·0	0·875	4·19	0·10	0·09

Versuche im Gefäss I.

t	$c_{O_3}\cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\mathrm{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\mathrm{ber}}}$
Versuch 91. 90° C. 56·7 mm. 0·5 mm. 2·48 · 10⁻³.				
0	2·48	—	—	—
8·5	2·34	2·49	0·33	0·28
33·5	2·093	2·15	0·24	0·25
54·0	1·903	2·31	0·21	0·21
85·0	1·651	2·58	0·18	0·17
121·0	1·405	2·94	0·16	0·15
150·0	1·237	3·32	0·13	0·11
186·0	1·082	3·21	0·10	0·09
268·0	0·786	4·23	0·08	0·06
310·0	0·681	4·71	0·05	0·04
361·0	0·597	4·07	0·04	0·03
Versuch 90. 90° C. 108·9 mm. 14·1 mm. 4·19 · 10⁻³.				
0	4·19	—	—	—
15·50	3·67	2·15	0·75	0·78
38·15	3·09	2·24	0·58	0·62
51·0	2·82	2·44	0·48	0·51
67·5	2·49	2·81	0·45	0·43
88·0	2·17	2·90	0·36	0·34
108·5	1·92	2·94	0·28	0·27
134·0	1·625	3·67	0·26	0·22
160·0	1·426	3·28	0·17	0·17
223·0	1·007	4·62	0·15	0·12
284·0	0·769	5·05	0·09	0·07
361·0	0·556	6·43	0·06	0·04
Versuch 92. 90° C. 205·0 mm. 21·0 mm. 8·12 · 10⁻³.				
0	8·12	—	—	—
4·65	7·56	2·02	2·80	3·06
7·95	7·18	2·08	2·54	2·80
10·80	6·87	2·19	2·46	2·59
13·67	6·58	2·24	2·30	2·42
17·15	6·26	2·15	2·00	2·23
25·38	5·63	2·17	1·78	1·92
Versuch 92 (Fortsetzung).				
29·75	5·30	2·47	1·67	1·72
34·15	5·01	2·58	1·55	1·56
40·25	4·66	2·49	1·31	1·39
47·30	4·28	2·62	1·18	1·22
55·70	3·88	2·87	1·08	1·06
60·90	3·65	3·12	1·00	0·92
68·40	3·38	2·85	0·80	0·81
78·15	3·08	2·94	0·69	0·70
88·75	2·74	3·73	0·72	0·59
100·75	2·47	3·35	0·51	0·49
115·75	2·19	3·48	0·43	0·40
137·0	1·85	3·90	0·36	0·32
158·0	1·557	4·87	0·32	0·24
189·0	1·290	4·32	0·20	0·18
230·0	1·002	5·41	0·16	0·12
Versuch 93. 90° C. 307·1 mm. 38·3 mm. 11·89 · 10⁻³.				
0	11·89	—	—	—
2·15	11·27	2·15	6·32	6·70
5·22	10·50	2·13	5·74	6·10
8·72	9·72	2·18	4·98	5·44
13·65	8·80	2·20	4·26	4·69
18·28	8·06	2·26	3·62	4·06
24·52	7·19	2·40	3·14	3·36
27·28	6·85	2·53	2·89	2·94
30·40	6·49	2·54	2·56	2·69
34·85	6·04	2·54	2·25	2·41
40·43	5·54	2·70	2·05	2·09
46·82	5·07	2·64	1·69	1·81
51·55	4·74	2·94	1·60	1·58
57·52	4·38	2·85	1·34	1·37
64·10	4·04	2·96	1·19	1·19
73·60	3·59	3·28	1·07	1·01
81·67	3·26	3·46	0·91	0·84
93·50	2·88	3·42	0·73	0·69
107·00	2·53	3·60	0·59	0·54
153·75	1·723	3·95	0·39	0·35
256·00	0·937	4·76	0·17	0·15

Versuche im Gefäss III.

t	$c_{O_3}\cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\mathrm{exp}}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{\mathrm{ber}}}$
Versuch 87. 90° C. 53·2 mm. 1·6 mm. 2·28 · 10⁻³.				
0	2·28	—	—	—
11·5	2·16	2·02	0·23	0·24
27·0	2·00	2·42	0·24	0·22
49·0	1·785	2·74	0·22	0·20
92·0	1·485	3·37	0·17	0·17
163·0	1·087	3·28	0·12	0·10
214·0	0·910	3·51	0·08	0·07
261·0	0·751	4·93	0·07	0·05
355·0	0·548	5·25	0·05	0·04
464·0	0·384	7·10	0·03	0·02

Versuche im Gefäss III (Fortsetzung).

Versuch 85.
90° C. 86·0 mm. 4·0 mm. 3·62 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
0	3·62	—	—	—
11·15	3·32	2·24	0·61	0·59
22·75	3·06	2·25	0·52	0·52
50·50	2·53	2·47	0·43	0·43
65·00	2·29	2·78	0·36	0·34
88·25	1·98	2·95	0·30	0·28
145·0	1·45	3·26	0·21	0·20
174·0	1·25	3·87	0·16	0·13
232·0	0·911	5·10	0·13	0·09

Versuch 86.
90° C. 129·1 mm. 7·5 mm. 5·37 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
0	5·37	—	—	—
3·93	5·11	2·54	1·57	1·38
7·75	4·86	2·51	1·41	1·29
13·20	4·57	2·40	1·21	1·16
18·17	4·32	2·51	1·12	1·08
23·33	4·08	2·72	1·08	1·00
29·25	3·84	2·58	0·91	0·90
45·33	3·30	2·67	0·76	0·75
56·75	2·98	2·85	0·63	0·61
74·85	2·56	3·19	0·52	0·50
90·0	2·25	3·31	0·44	0·39
107·5	1·98	3·51	0·35	0·32
130·0	1·68	4·01	0·30	0·25
158·0	1·41	4·14	0·22	0·18
223·0	0·963	5·03	0·15	0·12

Versuch 88.
90° C. 248·5 mm. 36·3 mm. 9·37 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
0	9·37	—	—	—
2·07	8·90	2·72	5·12	4·38
4·22	8·43	2·94	5·00	4·01
5·82	8·12	2·74	4·25	3·74
8·25	7·70	2·83	4·02	3·47
10·37	7·36	2·72	3·48	3·20
14·93	6·71	2·90	3·25	2·87
20·03	6·12	2·87	2·67	2·44
23·27	5·76	3·10	2·47	2·15
25·97	5·50	2·99	2·15	1·96
30·38	5·13	3·05	1·95	1·78
33·75	4·87	3·06	1·72	1·60
37·55	4·59	3·21	1·63	1·45
42·25	4·29	3·24	1·45	1·29
48·20	3·96	3·33	1·28	1·14
61·50	3·33	3·58	1·07	0·92
69·68	3·04	3·51	0·81	0·72
79·30	2·74	3·76	0·71	0·61
108·35	2·04	4·30	0·54	0·34
129·50	1·69	4·84	0·38	0·28
158·0	1·36	4·98	0·26	0·20
193·0	1·105	4·86	0·17	0·13
256·0	0·781	5·93	0·12	0·08

Versuche im Gefäss IV.

Versuch 95.
90° C. 85·4 mm. 16·2 mm. 3·06 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
0	3·06	—	—	—
11·2	2·82	2·47	0·48	0·45
21·4	2·63	2·51	0·42	0·40
34·5	2·40	2·71	0·39	0·37
59·8	2·14	2·98	0·24	0·30
70·0	1·93	2·83	0·24	0·24
93·0	1·68	3·33	0·24	0·21
119·0	1·44	3·80	0·21	0·17
148·0	1·237	3·94	0·16	0·13
190·0	1·009	4·38	0·12	0·10
240·0	0·796	5·29	0·10	0·07
322·0	0·575	5·88	0·06	0·05
424·0	0·407	7·03	0·04	0·03

Versuch 96.
90° C. 115·3 mm. 24·1 mm. 4·03 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
0	4·03	—	—	—
5·75	3·82	2·40	0·83	0·80
16·0	3·48	2·49	0·75	0·70
24·75	3·22	2·67	0·68	0·63
36·5	2·92	2·71	0·58	0·55
49·0	2·03	3·19	0·48	0·46
113·0	1·69	3·57	0·34	0·31
142·0	1·42	3·80	0·21	0·19
204·0	1·018	4·52	0·15	0·12
255·0	0·805	5·09	0·09	0·08
360·0	0·512	6·74	0·06	0·03

In diesem Gefäss (IV) konnten keine Versuche mit hohen Ozondrucken ausgeführt werden, da wegen der hierzu nötigen grossen Ozonmenge zu grosse Explosionsgefahr bestand.

Betrachtet man einen einzelnen Versuch, so sieht man, dass die bimolekulare Konstante zunächst langsam und gegen Ende des Versuchs, bezogen auf die gleiche verschwundene Ozonmenge, stärker ansteigt. Vergleicht man die Konstanten einer im gleichen Gefäss ausgeführten Versuchsserie, so kann man feststellen, dass der Anfangswert im Gefäss II und III schwach mit steigendem Ozondruck wächst, während die Werte im Gefäss I bei kleinen Drucken etwas grösser sind als bei mittleren; dann steigen sie schwach an.

Beim Vergleich entsprechender Versuche in verschiedenen Gefässen ersieht man sofort, dass die Wand keine wesentliche Rolle bei der Reaktion spielt. Die Konstanten sind sowohl ihrer Grösse wie ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck nach für alle Gefässe fast die gleichen. Kleine Unterschiede sind jedoch vorhanden; so ist, wie schon angegeben, im Gefäss I, dem Gefäss mit der grossen Oberfläche, der Anfangswert der Konstanten bei kleinen Drucken etwas grösser als bei den mittleren. Ferner ist der Absolutwert der Konstanten bei hohen Ozondrucken in diesem Gefäss geringer, als in den übrigen Gefässen mit kleineren Oberflächen. Die Unterschiede sind aber in allen Fällen so gering, dass man bei einer Diskussion zunächst den Einfluss der Wand vernachlässigen kann.

Der Einfluss des Sauerstoffdruckes.

Um den Einfluss des Sauerstoffs erkennen zu können, wurden Versuche mit Sauerstoffzusatz ausgeführt.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
Versuch 20.				
90° C.	497·0 mm.	353·4 mm.	6·34 · 10⁻³.	
0	6·34	—	—	—
3·18	5·99	2·92	2·52	2·40
9·28	5·46	2·80	2·04	2·13
28·17	4·19	2·93	1·50	1·65
44·55	3·48	2·94	0·98	1·03
79·0	2·52	3·17	0·63	0·65
110·0	2·003	3·28	0·38	0·39
150·0	1·538	3·80	0·27	0·25
191·0	1·228	3·98	0·17	0·16
316·0	0·716	4·66	0·09	0·08

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
Versuch 22.				
90° C.	631·3 mm.	511·3 mm.	5·30 · 10⁻³.	
0	5·30	—	—	—
17·25	4·26	2·67	1·37	1·54
40·33	3·38	2·74	0·89	0·99
66·0	2·69	3·10	0·59	0·65
96·0	2·12	3·35	0·43	0·44
120·0	1·83	3·28	0·29	0·29
195·0	1·242	3·39	0·17	0·18
266·0	0·946	3·55	0·09	0·09

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
Versuch 23.				
90° C. 641·6 mm. 516·2 mm. 5·54 · 10⁻³.				
0	5·54	—	—	—
9·75	4·81	2·78	1·68	1·77
19·00	4·27	2·85	1·33	1·40
34·67	3·62	2·67	0·94	1·08
57·00	2·89	2·96	0·73	0·75
77·50	2·47	2·87	0·47	0·52
103·75	2·055	3·10	0·36	0·37
141·75	1·642	3·23	0·26	0·25
206·5	1·192	3·55	0·16	0·16
237·0	1·068	3·19	0·09	0·10
311·0	0·852	3·22	0·07	0·07

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
Versuch 94 (Gefäss I).				
90° C. 651·1 mm. 478·9 mm. 7·88 · 10⁻³.				
0	7·88	—	—	—
3·72	7·36	2·47	3·24	3·66
6·05	7·03	2·56	3·00	3·29
11·43	6·42	2·56	2·60	2·99
21·78	5·51	2·49	2·00	2·26
25·58	5·21	2·76	1·79	1·90
31·50	4·80	2·71	1·54	1·67
58·92	3·51	2·80	1·07	1·18
79·58	2·92	2·80	0·65	0·73
98·90	2·48	3·10	0·51	0·52
151·0	1·73	3·35	0·33	0·33
226·0	1·193	3·48	0·16	0·16

Beim Vergleich der Konstanten mit denen der entsprechenden Versuche ohne Sauerstoffzusatz sieht man, dass die Anfangswerte nunmehr höher liegen, dass aber für gleiche Ozonkonzentrationen die Absolutwerte der Konstanten mit steigendem Sauerstoffdruck abnehmen. Während also aus den früheren Versuchen wegen des Wachsens der Konstanten mit fortschreitender Reaktion, was ja gleichbedeutend mit der Bildung von Sauerstoff ist, folgte, dass Sauerstoff die Reaktion beschleunigt, ist aus den oben angegebenen Tatsachen zu schliessen, dass Sauerstoff auch eine hemmende Wirkung ausüben muss.

Der Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsverlauf.

Um den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen, wurden in dem Gefäss II Versuche bei 70°, 80°, 90°, 100° und 110° C ausgeführt, wobei Ozon und Sauerstoffdrucke variiert wurden. Die Versuche bei 90° stehen auf S. 328—329 und 332—333.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$	t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
Versuch 27. 70° C. 106·9 mm. 2·1 mm. 4·89 · 10⁻³.									
0	4·89	—	—	—	345	3·22	0·327	0·08	0·07
22	4·74	0·310	0·16	0·14	414	2·96	0·383	0·08	0·06
69	4·44	0·302	0·13	0·12	512	2·67	0·374	0·06	0·05
154	3·98	0·304	0·12	0·11	972	1·767	0·417	0·04	0·04
203	3·76	0·306	0·10	0·09	1255	1·430	0·471	0·03	0·02
264	3·51	0·302	0·09	0·08	1537	1·150	0·604	0·02	0·02

Versuch 28.

70° C 342·5 mm. 58·5 mm. 13·27 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	13·27	—	—	—
7·83	12·90	0·271	1·00	1·04
21·65	12·31	0·271	0·92	0·96
54·90	11·08	0·271	0·80	0·84
72·90	10·49	0·278	0·69	0·73
90·70	9·95	0·282	0·63	0·66
135·30	8·86	0·282	0·54	0·57
162·50	8·04	0·287	0·45	0·47
209	7·43	0·297	0·39	0·40
248	6·85	0·297	0·32	0·35
301	6·16	0·306	0·28	0·29
392	5·26	0·308	0·20	0·23
456	4·74	0·316	0·17	0·18
557	4·11	0·327	0·14	0·14
669	3·54	0·344	0·107	0·107
928	2·703	0·340	0·070	0·073
1073	2·355	0·374	0·051	0·049
1396	1·784	0·419	0·038	0·034
1609	1·532	0·432	0·025	0·022

Versuch 31.

80° C. 36·9 mm. 0·1 mm. 1·626 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	1·626	—	—	—
60	1·490	0·95	0·053	0·044
168	1·291	0·96	0·043	0·033
306	1·078	1·02	0·035	0·028
462	0·896	1·21	0·026	0·021
562	0·804	1·28	0·020	0·016
800	0·609	1·67	0·018	0·012

Versuch 32.

80° C. 137·0 mm. 3·4 mm. 6·07 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	6·07	—	—	—
3·1	5·98	0·81	0·65	0·67
14	5·68	0·81	0·61	0·59
48	4·89	0·83	0·51	0·50
63	4·59	0·89	0·44	0·43
107	3·863	0·93	0·36	0·35
133	3·523	0·95	0·28	0·28
154	3·282	1·01	0·26	0·24

Versuch 34.

80° C. 192·5 mm. 16·7 mm. 7·98 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	7·98	—	—	—
9·0	7·50	0·84	1·11	1·07
37·75	6·37	0·85	0·89	0·88
85·5	5·03	0·88	0·62	0·63
112·5	4·43	0·98	0·48	0·47
132·5	4·08	0·98	0·39	0·40
156·0	3·73	0·99	0·33	0·34
203·5	3·10	1·14	0·29	0·26

Versuch 34 (Fortsetzung).

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
261·0	2·543	1·22	0·21	0·19
346·0	1·972	1·34	0·14	0·11
464·0	1·463	1·49	0·09	0·08
555·0	1·181	1·80	0·07	0·05
596·0	1·071	2·10	0·05	0·03

Versuch 35.

80° C. 434·8 mm. 59·0 mm. 17·05 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	17·05	—	—	—
4·45	15·98	0·88	5·30	4·88
6·32	15·58	0·84	4·60	4·52
8·13	15·23	0·82	4·31	4·34
15·25	13·97	0·83	3·94	3·96
17·78	13·57	0·83	3·48	3·55
20·42	13·17	0·85	3·33	3·40
25·90	12·41	0·85	3·00	3·08
33·67	11·50	0·82	2·60	2·79
41·58	10·69	0·83	2·26	2·41
50·92	9·89	0·82	1·94	2·10
71·68	8·48	0·86	1·50	1·72
77·80	8·11	0·88	1·34	1·44
84·45	7·75	0·87	1·20	1·33
92·50	7·35	0·87	1·10	1·20
122·67	6·17	0·86	0·86	0·98
137·25	5·71	0·90	0·70	0·78
182·0	4·61	0·93	0·54	0·59
250·0	3·56	0·94	0·34	0·38
355·0	2·59	1·00	0·21	0·22
484·0	1·91	1·07	0·12	0·13
594·0	1·55	1·09	0·07	0·07

Versuch 37.

80° C. 646·5 mm. 447·1 mm. 9·05 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	9·05	—	—	—
7·00	8·60	0·83	1·49	1·63
21·00	7·81	0·82	1·20	1·40
35·25	7·16	0·83	1·04	1·19
54·17	6·43	0·85	0·85	0·96
89·50	5·40	0·84	0·65	0·73
148·25	4·62	0·85	0·45	0·50
213·0	4·23	0·87	0·28	0·32
272·0	3·17	0·91	0·20	0·21
467·0	1·88	0·96	0·11	0·12
549·0	1·62	1·03	0·07	0·07

Versuch 39.

99·8° C. 34·4 mm. 1·8 mm. 1·401 · 10⁻³.

t	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t}_{\text{ber}}$
0	1·401	—	—	—
25	1·178	5·40	0·21	0·27
58	0·954	6·03	0·16	0·17
95	0·756	7·40	0·12	0·12
153	0·532	9·58	0·09	0·08
238	0·346	12·00	0·05	0·04

t	$c_{O_3}\cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
Versuch 40.				
99·8° C. 84·2 mm. 11·4 mm. 3·13·10⁻³.				
0	3·130	—	—	—
3·60	2·960	5·16	1·11	1·25
7·75	2·778	5·31	1·01	1·11
12·20	2·597	5·63	0·95	1·01
22·42	2·225	6·26	0·84	0·86
36·70	1·893	6·61	0·63	0·68
57·33	1·435	7·40	0·46	0·48
91·0	0·988	9·35	0·31	0·30
110·0	0·799	12·60	0·23	0·18
162·0	0·498	14·50	0·13	0·10
196·0	0·378	19·30	0·08	0·06
Versuch 43.				
99·8° C. 179·9 mm. 30·5 mm. 6·42·10⁻³.				
0	6·42	—	—	—
2·30	5·91	5·81	5·13	5·27
4·03	5·57	6·18	4·74	4·74
8·77	4·79	6·15	3·80	4·07
11·83	4·39	6·28	3·07	3·33
14·98	4·02	6·67	2·73	2·86
22·52	3·304	7·15	2·20	2·31
28·05	2·887	7·81	1·73	1·75
33·42	2·572	7·97	1·37	1·41
42·50	2·121	9·02	1·15	1·10
59·0	1·591	9·58	0·75	0·75
75·0	1·211	12·28	0·55	0·48
93·0	0·946	12·95	0·34	0·30
112·0	0·756	13·92	0·23	0·20
Versuch 45.				
99·8° C. 318·1 mm. 136·7 mm. 7·80·10⁻³.				
0	7·80	—	—	—
1·04	7·34	7·65	10·20	8·95
3·35	6·51	7·48	8·32	7·72
6·59	5·62	7·51	6·42	6·16
11·07	4·73	7·50	4·65	4·73
13·92	4·28	7·76	3·65	3·74
17·15	3·86	7·86	3·02	3·11
21·15	3·43	8·12	2·50	2·58
25·52	3·033	8·70	2·10	2·10
36·20	2·347	9·04	1·50	1·54
42·07	2·072	9·65	1·09	1·08
50·82	1·746	10·30	0·87	0·84
62·87	1·410	11·30	0·64	0·60
86·12	1·006	12·25	0·40	0·38
106·37	0·791	13·36	0·25	0·22

t	$c_{O_3}\cdot 10^3$	k_2	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{exp}}$	$-\frac{\Delta x}{\Delta t_{ber}}$
Versuch 46.				
99·7° C. 716·4 mm. 613·6 mm. 4·42·10⁻³.				
0	4·42	—	—	—
3·70	3·93	7·63	3·10	3·42
9·35	3·36	7·65	2·34	2·64
16·05	2·862	7·70	1·73	1·99
27·85	2·253	8·00	1·20	1·40
34·07	2·050	8·21	0·87	0·98
47·8	1·632	8·61	0·65	0·71
91·5	1·005	9·02	0·34	0·39
111·5	0·851	9·03	0·18	0·20
148·5	0·653	9·62	0·13	0·13
Versuch 49.				
110° C. 59·3 mm. 3·3 mm. 2·342·10⁻³.				
0	2·342	—	—	—
2·80	2·161	13·00	1·68	1·82
5·67	2·002	12·81	1·50	1·55
9·28	1·824	13·32	1·15	1·31
13·87	1·622	14·77	1·00	1·04
17·87	1·473	15·70	0·68	0·74
29·75	1·130	17·36	0·58	0·56
45·25	0·812	22·35	0·46	0·42
56·60	0·653	26·30	0·29	0·29
75·00	0·477	30·60	0·22	0·18
Versuch 51.				
110° C. 334·4 mm. 273·8 mm. 2·54·10⁻³.				
0	2·535	—	—	—
1·73	2·260	27·9	3·82	3·42
4·38	1·930	28·2	2·94	2·72
6·92	1·708	26·9	2·12	2·12
10·07	1·440	34·5	2·03	1·70
13·77	1·240	30·4	1·30	1·28
18·97	1·020	33·1	1·00	0·99
26·07	0·787	41·1	0·79	0·67
38·03	0·552	45·0	0·47	0·40
60·40	0·369	40·2	0·20	0·20
Versuch 52.				
110° C. 708·5 mm. 651·5 mm. 2·380·10⁻³.				
0	2·380	—	—	—
1·48	2·190	24·90	3·10	3·23
3·00	2·018	26·13	2·76	2·78
4·83	1·840	25·90	2·40	2·35
6·75	1·690	25·20	1·87	1·96
11·82	1·398	24·40	1·38	1·57
20·53	0·995	33·20	1·10	1·01
31·98	0·752	28·20	0·51	0·54
55·00	0·502	28·70	0·26	0·28

Aus den angegebenen Versuchen ersieht man, dass bei den verschiedenen Temperaturen der Gang der Versuche ein anderer ist. Je tiefer die Temperatur, um so weniger ist die Geschwindigkeit vom Sauerstoffdruck abhängig; die bimolekularen Konstanten steigen erheblich weniger an, als bei höheren Temperaturen. Bei 110° ist der Anstieg am grössten. Ferner sieht man, dass bei 70° und auch noch bei 80° die Konstanten bei kleinem Gesamtdruck und hohem Ozongehalt grösser sind als bei den mittleren Drucken, bei 90° ist diese Erscheinung nur noch schwach, bei höheren Temperaturen nicht mehr zu bemerken.

Die Erklärung ist offenbar die, dass eine geringe Wandreaktion statthat, die vom Ozondruck erheblich weniger abhängig ist, als die Gasreaktion und die ausserdem vom Sauerstoff gehemmt wird.

Uns interessiert nun vor allem der Temperaturkoeffizient der homogenen Reaktion, und zwar der des bimolekularen Anteils. Wir müssen also Versuche wählen, die einmal mit konzentriertem Ozon ausgeführt sind, dann aber mit solchen Drucken und Temperaturen, dass die Wandreaktion keine Rolle spielt. In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt. q ist die nach der üblichen ARRHENIUSschen Formel berechnete Aktivierungswärme.

Versuch Nr.	T^o	P_{O_3}	P_{O_2}	k_c	Aus den Versuchen	Temperatur-koeffizient	q[1]
27	70	104·8	2·1	0·300	27/32	2·70	**23 900**
28	70	284·0	58·5	0·270	28/34—35	3·19	28100
31	80	36·8	0·1	0·90	31/10	2·44	22700
32	80	133·6	3·4	0·81	32/14	2·59	**24 200**
34	80	175·8	16·7	0·84	34/16	2·56	23900
35	80	375·8	59·0	0·87	35/18	3·09	27100
7	90	23·0	—	2·20[2]	7/39	2·44	24100
12	90	108·8	8·0	2·17	12/40	2·38	**23 300**
14	90	144·0	12·6	2·10	14/43	2·76	27300
17	90	172·6	15·4	2·15	17/45	3·03	29700
18	90	298·8	109·9	2·69	—	—	—
39	100	32·6	1·8	5·40	39—49	2·41	25000
40	100	72·6	11·4	5·16	40—49		
43	100	149·4	30·5	5·81	—	—	—
45	100	181·4	136·7	7·48	—	—	—
49	110	56·0	3·3	12·8	—	—	—

Da der Sauerstoffeinfluss, wie schon angegeben, bei den einzelnen Temperaturen verschieden ist, so ist naturgemäss mit wachsendem

[1]) Welcher von den q-Werten der homogenen bimolekularen Reaktion entspricht, ist später bei der Diskussion S. 342 angegeben. [2]) Mittelwert aus vier Versuchen.

Sauerstoffdruck auch der Temperaturkoeffizient ein anderer, und zwar steigt er mit wachsendem Sauerstoffgehalt an. In der folgenden Übersicht sind die Temperaturkoeffizienten für höhere Werte $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Ozon}}$ zusammengestellt.

Versuch Nr.	T^0	P_{O_3}	P_{O_2}	k_e	Aus den Versuchen	Temperatur-koeffizient	q
37	80	199·4	447·1	0·83	37/22	3·13	29000
22	90	120·0	511·0	2·72	22/46	2·80	27800
46	100	102·8	613·6	7·63	46/52	3·05	31600
51	110	60·6	273·8	27·0	51/45	3·00	31200
52	110	57·0	651·5	24·9	—	—	—

Als Aktivierungsenergie für die bimolekulare Reaktion erhält man einen Wert von 24 kcal. Bei Gegenwart von viel Sauerstoff steigt sie auf 30 bis 32 kcal an. Die weitere Diskussion erfolgt später.

Diskussion der Ergebnisse.

Fasst man die Resultate zusammen, so kann man zunächst feststellen, dass ein kleiner Wandeinfluss vorhanden ist, der sich in doppelter Weise bemerkbar macht, aber im allgemeinen unter 10 % der Gesamtreaktion liegt. Es ist offenbar ein geringer Ozonzerfall vorhanden, der an der Wand seinen Anfang nimmt. Diese Reaktion ist schwächer von der Ozonkonzentration abhängig als die Gasreaktion, hat einen kleineren Temperaturkoeffizienten als diese und wird vom Sauerstoff gehemmt. Sie macht sich infolgedessen nur bei geringen Totaldrucken und hohem Ozongehalt bemerkbar. Oberhalb von 90° ist ihre Geschwindigkeit zu gering, um die Gasreaktion merklich zu beeinflussen. In dem Reaktionsgefäss I mit der grossen Oberfläche ist dieser Einfluss auch noch bei 90° deutlich merkbar (vgl. Versuch 91).

Der zweite Einfluss der Wand ist ein hemmender. Im allgemeinen steigt nämlich die Geschwindigkeit mit wachsenden Ozondrucken stärker als man erwarten sollte. Dieser Effekt, der im hierfür günstigsten Falle 10 bis 15 % der Gesamtgeschwindigkeit ausmacht, ist besonders bei hohen Temperaturen bemerkbar. Er ist offenbar so zu erklären, dass irgendwelche Kettenträger, die bei kleineren Drucken an der Wand zerstört werden, nunmehr reagieren können. Sauerstoffzusatz drückt die Geschwindigkeit wieder herab. Die desaktivierende

Wirkung, die der Wand zukam, wird in diesem Falle vom Sauerstoff übernommen. Da der Wandeinfluss stets gering bleibt, kann er bei der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus zunächst unberücksichtigt bleiben.

Das zweite wichtige Resultat ist folgendes. Für alle Ozonkonzentrationen, es wurde zwischen 20 und 400 mm Quecksilber gemessen, erhält man, solange kein Sauerstoff zugegen ist, praktisch dieselbe bimolekulare Konstante, d. h. bei Abwesenheit von Sauerstoff wird der Ozonzerfall im wesentlichen durch eine homogene bimolekulare Gasreaktion bedingt. Hierdurch ist gezeigt, dass die Annahme von RIESENFELD und Mitarbeitern, dass sich der Ozonzerfall durch die Überlagerung einer bi- und einer monomolekularen Reaktion darstellen lässt, nicht den Tatsachen entspricht. Man müsste nämlich nach dieser Theorie bei kleinen Ozondrucken ein Vorherrschen der monomolekularen Reaktion erwarten. Folgende Zahlenangaben illustrieren das eben Gesagte:

RIESENFELD und WASMUTH[1]) geben für die Grenzzerfallsgeschwindigkeit des reinen Ozons, d. h. bei Abwesenheit von Sauerstoff, folgende Konstanten für 90°:

$$k_1 = 7{\cdot}8 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{Min}}, \quad k_2 = 2{\cdot}3 \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}.$$

Für eine Ozonkonzentration von $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter
errechnet sich eine Geschwindigkeit von . . $33{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$
wir finden . . . . $13 \cdot 10^{-6}$
für $c = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ berechnet sich . . . . . . $183{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$
wir finden . . . . $117 \cdot 10^{-6}$.

Der unkatalysierte Ozonzerfall lässt sich also nicht auf diese Weise darstellen.

Aus den Versuchen mit Sauerstoffzusatz (S. 332—333) folgte, dass der Einfluss des Sauerstoffs sich in doppelter Weise äussert. Einmal hat er eine beschleunigende Wirkung, das folgt aus dem Anstieg der Konstanten mit fortschreitender Reaktion, dann übt er aber auch einen hemmenden Einfluss aus.

Zur Erklärung und Deutung dieser Resultate wurde zunächst angenommen, dass primär die bimolekulare Reaktion

$$(1) \quad O_3 + O_3 = 3\,O_2^*$$

statthat. Die Annahme einer solchen Reaktion verlangt die Konstanz der Werte für die bimolekulare Konstante bei verschiedenen Ozondrucken, solange kein oder nur wenig Sauerstoff zugesetzt ist. Hieran

[1]) RIESENFELD und WASMUTH, loc. cit.

muss sich eine Kette anschliessen, und zwar kommt naturgemäss nur eine Energiekette in Frage. Die durch den Sauerstoff hervorgerufene Beschleunigung kann dann nur dadurch zustande kommen, dass die angeregten O_2^*-Moleküle, die nach (1) entstehen, durch Stoss mit O_2 in einen anderen reaktionsfähigeren O_2'-Zustand übergeführt werden. Man erhält dann folgendes Reaktionsschema:

$$(1)\quad O_3 + O_3 = 3\,O_2^*,$$
$$(2)\quad O_2^* + O_3 = O_2 + O_3,$$
$$(2a)\quad O_2^* + O_2 = 2\,O_2,$$
$$(2b)\quad O_2^* + O_2 = O_2' + O_2,$$
$$(3)\quad O_2^* + O_3 = O_2 + O_3',$$
$$(4)\quad O_2^* + O_3 = O_2' + O_3,$$
$$(5)\quad O_2' + O_3 = O_2 + O_3,$$
$$(5a)\quad O_2' + O_2 = 2\,O_2,$$
$$(6)\quad O_2' + O_3 = O_2 + O_3',$$
$$(7)\quad O_3' + O_3 = 2\,O_3,$$
$$(7a)\quad O_3' + O_2 = O_3 + O_2,$$
$$(8)\quad O_3' + O_3 = 3\,O_2^*.$$

Die Reaktionen (1) und (8) unterscheiden sich dadurch, dass für (1) die für eine thermische Reaktion immer nötige Aktivierung erforderlich ist, dass (8) dagegen durch die in der Kette entstehenden angeregten O_3'-Moleküle stattfindet.

Dieses Schema — es ist wohl das allgemeinste, dass sich aus Reaktion (1) mit anschliessender Energiekette ableiten lässt — wurde durchgerechnet, und zwar mit allen zwölf Reaktionen wie auch nach Auslassen von verschiedenen. Man erhält stets Gleichungen, die für die Reaktionsgeschwindigkeit eine zu starke Abhängigkeit vom Ozon geben. Schliesslich wurde noch die Reaktion

$$(9)\quad O_2' + O_3 = O_2 + O_2 + O$$

hinzugenommen. Die O-Atome sollten in der Weise weiter reagieren, wie es durch die Untersuchungen über den photochemischen Ozonzerfall[1]) festgelegt ist. Die nunmehr erhaltene Gleichung war zwar sehr kompliziert, aber auch sie gestattete es nicht, alle Phasen des Reaktionsverlaufs darzustellen. Es musste also ein anderer Mechanismus gefunden werden.

[1]) Schumacher, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 405. 1932. Beretta und Schumacher, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 417. 1932.

Es wurde nunmehr angenommen, dass zwei voneinander unabhängige Reaktionen existieren, nämlich

$$(1) \quad O_3 + O_3 = 3\,O_2^*$$

und

$$(2) \quad O_2 + O_3 = O_2 + O_2 + O.$$

Ob sich an (1) eine Kette anschliesst oder nicht, wird später diskutiert werden. Auf (2) folgen die bekannten Reaktionen[1]):

$$(3) \quad O + O_3 = 2\,O_2^*,$$

$$(4) \quad O + O_2 + M = O_3 + M,$$

$$(5) \quad O_2^* + O_3 = O_2 + O_2 + O,$$

$$(6) \quad O_2^* + O_3 = O_2 + O_3,$$

$$(7) \quad O_2^* + O_2 = 2\,O_2.$$

Als Endergebnis erhält man

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]^2 + \frac{2k_2[O_3][O_2]\left(1 + \frac{k_6}{k_5} + \frac{k_7}{k_5}\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{\frac{k_4}{k_3}\frac{[O_2]}{[O_3]}[M]\left(1 + \frac{k_6}{k_5} + \frac{k_7}{k_5}\frac{[O_2]}{[O_3]}\right) + \frac{k_6}{k_5} - 1 + \frac{k_7}{k_5}\frac{[O_2]}{[O_3]}}. \qquad \text{(I)}$$

Für $O_2 =$ Null erhält man die einfache bimolekulare Form

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]^2. \qquad \text{(II)}$$

Ist $O_2 \gg O_3$, so erhält man als Grenzgesetz

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]^2 + \frac{2k_2[O_3]^2}{\frac{k_4}{k_3}[M]}. \qquad \text{(III)}$$

Bei hohen Temperaturen ist $k_1 < \frac{k_2 \cdot k_3}{k_4}$, dann wird für verdünntes Ozon

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k'\frac{[O_3]^2}{[O_2]}. \qquad \text{(IV)}$$

Man erhält die Form, die bereits von Jahn[2]) angegeben wurde, der den Ozonzerfall bei 127° C untersucht hat (siehe auch Wulff und Tolman[3])).

In der angegebenen Gleichung (I) lassen sich nun die meisten Konstanten bestimmen, d. h. das aufgestellte Schema kann direkt auf seine Richtigkeit geprüft werden. k_1 folgt aus dem Grenzgesetz (II) für $O_2 \ll O_3$.

Der zweite Teil der Reaktionsgleichung entspricht der Gleichung für die photochemische Reaktion, wenn $k_2 \cdot [O_2] \cdot [O_3]$ an Stelle von J_{abs} tritt. Das Verhältnis $\frac{k_3}{k_4}$ und seine Temperaturabhängigkeit

---

[1]) Schumacher, loc. cit. [2]) Jahn, Z. anorg. Ch. **48**, 260. 1906. [3]) Wulff und Tolman, J. Am. chem. Soc. **49**, 1650. 1927. Wulff, J. Am. chem. Soc. **54**, 156. 1932.

($q = 4$ bis 6 kcal) ist in derselben Arbeit bestimmt worden, desgleichen jedenfalls der Grössenordnung nach $\frac{k_5}{k_6}$ und $\frac{k_6}{k_7}$. k_2 wurde aus dem Grenzgesetz (III) bestimmt, da der Wert für $\frac{k_4}{k_3}$ aus dem photochemischen Zerfall ziemlich genau bestimmt war. Es ergab sich für 90° folgende Reaktionsgleichung:

$$-\frac{d\,[O_3]}{dt} = 0{\cdot}92 \cdot 10^{-4}\,[O_3]^2 + \frac{1{\cdot}25 \cdot 10^{-5}\,[O_2]\,[O_3]\left(3 + 1{\cdot}1\,\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}\,\frac{[O_2]}{[O_3]}\,[M]\left(3 + 1{\cdot}1\,\frac{[O_2]}{[O_3]}\right) + 1 + \frac{[O_2]}{[O_3]}}.$$

Mit dieser Gleichung ist in den Versuchen $-\frac{dx}{dt_{\text{ber}}}$ bestimmt worden. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit $-\frac{dx}{dt_{\text{exp}}}$ recht befriedigend. Das Reaktionsschema kann man somit zum Mindesten in seinen Grundzügen für richtig ansehen.

Im folgenden sollen nun die einzelnen im Schema vorkommenden Reaktionen näher besprochen werden. Was zunächst den bimolekularen Anteil anbelangt, so ist bisher offengelassen worden, ob er über eine Kette verläuft oder nicht. Nun folgt aus dem Anstieg der Geschwindigkeit mit steigendem Ozondruck im Gefäss II und III, und aus dem normalen Verlauf der analogen Versuche im Gefäss I (sehr grosse Oberfläche), dass die nach Reaktion (1) gebildeten O_2^*-Moleküle zur sekundären Aktivierung weiterer Ozonmoleküle fähig sind. Bei 70° ist dieser Vorgang nur in verschwindendem Masse vorhanden, bei 100° und 110° noch nicht sehr gross, aber doch durchaus merklich (10 bis 15%). Diese durch sekundäre Aktivierung bewirkte Reaktion kommt bei kleinem Druck nicht zur Geltung, da der grösste Teil der Kettenträger, bevor er zur Reaktion gelangt, an der Wand zerstört wird. Das gleiche geschieht bei Anwesenheit grösserer Mengen von Sauerstoff, der desaktivierend wirkt. Infolgedessen ist dieser Effekt nur bei Versuchen mit hohem Druck und konzentriertem Ozon merklich (Versuche 17, 18, 86, 88, 35, 45).

Wichtig ist diese Erscheinung für die Berechnung der Aktivierungswärme von Reaktion (1). Zu ihrer Berechnung kommen offensichtlich nur solche Versuche in Frage, bei denen die sekundäre Aktivierung keine wesentliche Rolle spielt. Die durch die O_2^*-Moleküle eingeleitete Reaktion bedarf nämlich ebenfalls einer, wenn auch kleineren Aktivierungswärme. Infolgedessen kommen nur Versuche mit etwa 100 mm Hg Ozon mit wenig Sauerstoff in Frage. Man erhält

dann die in der Tabelle S. 336 fett gedruckten Werte. Bei noch wesentlich kleinerem Druck ausgeführte Versuche können nicht verwendet werden, da sich dort die durch die Wand bedingte Reaktion bemerkbar macht (vgl. S. 337). Als Aktivierungswärme q für Reaktion (1) erhält man $24 \pm 0{\cdot}5$ kcal. Berechnet man q aus Versuchen mit hohen Ozondrucken, so erhält man Werte von 27 bis 29 kcal. Diesem Wert entspricht aber nicht mehr die Reaktion (1) allein, sondern er enthält noch die Aktivierungsenergie für die durch die O_2^*-Moleküle induzierte Reaktion. Dass dieses Reaktion tatsächlich eine besondere Aktivierungswärme haben muss, folgt auch noch daraus, dass bei geringen Drucken die Wand so stark desaktivierend wirkt, was nicht möglich wäre, wenn O_2^* bei fast jedem Stoss aktivieren könnte.

Die Aktivierungswärme für die gesamte Reaktion bei Gegenwart von viel Sauerstoff beträgt 31 bis 32 kcal. Unter diesen Bedingungen erhält man die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k'\frac{[O_3]^2}{[M]}, \quad \text{wobei } k' = \frac{k_2 k_3}{k_4}$$

ist. Da k_4 als Dreierstossreaktion wenig von der Temperatur abhängt, so ist die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungswärme aus denen von Reaktion (2) und (3) zusammengesetzt. q für Reaktion (3) beträgt nun 4 bis 6 kcal[1]), so dass also für Reaktion (2) etwa 28 kcal übrigbleiben. Das ist auch ein durchaus plausibler Wert; denn die Reaktion (3) bedarf mindestens einer Aktivierungswärme von $24{\cdot}5$ kcal; diese Energie ist nötig, um die Reaktion energetisch auszubalancieren. Dass die angegebenen Werte weitgehend richtig sind, wird dadurch erhärtet, dass die Versuche bei 70°, 80°, 90°, 100° und 110° mit folgenden Gleichungen berechnet wurden:

70°.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-5}[O_3]^2 + \frac{1{\cdot}25 \cdot 10^{-6}[O_3][O_2]\left(3{\cdot}9 + 1{\cdot}5\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{1{\cdot}9 + 1{\cdot}5\frac{[O_2]}{[O_3]} + 0{\cdot}0004\frac{[O_2]}{[O_3]}[M]\left(3{\cdot}9 + 1{\cdot}5\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}.$$

80°.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 3{\cdot}51 \cdot 10^{-5}[O_3]^2 + \frac{4{\cdot}08 \cdot 10^{-6}[O_3][O_2]\left(3{\cdot}4 + 1{\cdot}3\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{1{\cdot}4 + 1{\cdot}3\frac{[O_2]}{[O_3]} + 0{\cdot}000315\frac{[O_2]}{[O_3]}[M]\left(3{\cdot}4 + 1{\cdot}3\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}.$$

90° s. Seite 341.

---

[1]) SCHUMACHER, loc. cit.

100°.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2{\cdot}27 \cdot 10^{-4}[O_3]^2 + \frac{3{\cdot}60 \cdot 10^{-5}[O_3][O_2]\left(2{\cdot}7 + \frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{0{\cdot}7 + \frac{[O_2]}{[O_3]} + 0{\cdot}0002\frac{[O_2]}{[O_3]}[M]\left(2{\cdot}7 + \frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}.$$

110°.

$$-\frac{[d\,O_3]}{dt} = 5{\cdot}4 \cdot 10^{-4}[O_3]^2 + \frac{1{\cdot}20 \cdot 10^{-4}[O_3][O_2]\left(2{\cdot}5 + 0{\cdot}9\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}{0{\cdot}5 + 0{\cdot}9\frac{[O_2]}{[O_3]} + 0{\cdot}00016\frac{[O_2]}{[O_3]}[M]\left(2{\cdot}5 + 0{\cdot}9\frac{[O_2]}{[O_3]}\right)}.$$

In diesen Gleichungen gehen nämlich die entsprechenden Konstanten für die verschiedenen Temperaturen ineinander über, wenn man für q_1 [Reaktion (1)] 24·4 kcal, für q_2 [Reaktion (2)] 28·5 kcal und für $q\left(\frac{k_4}{k_3}\right)$ 5·8 kcal ansetzt. $\frac{k_6}{k_5}$ und $\frac{k_7}{k_5}$ sind auf Grund früherer Beobachtungen abgeleitet worden[1]). Da sich die Versuche durch diese Gleichungen gut darstellen lassen, mit Ausnahme derjenigen, bei denen man auf Grund der bereits diskutierten Vorgänge geringe Abweichungen zu erwarten hat, ist die Richtigkeit der Angaben weitgehend verbürgt.

Es wäre noch einiges über die Absolutgeschwindigkeit der Reaktion zu sagen. Berechnet man diese aus der Stosszahl und der Aktivierungswärme $q = 24{\cdot}4$ kcal, verteilt auf zwei Quadratterme, so erhält man einen Wert, der ungefähr einem Hundertstel der experimentell gefundenen entspricht:

$$k = 2\,a\,\sigma^2\left(\frac{2\,\pi\,(m_1 + m_2)\,k\,T}{m_1 \cdot m_2}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \cdot c^2$$

$$= 2\,a\,3{\cdot}5^2 \cdot 10^{-16}\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 1{\cdot}372 \cdot 10^{-16} \cdot 363}{48 \cdot 1{\cdot}65 \cdot 10^{-24}}\right) \cdot 10^{-14{\cdot}7}$$

$$k = a\,2{\cdot}64 \cdot 10^{-4} \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec.}$$

Experimentell: $k = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ Liter/Mol · sec.

Einem Faktor 100 entspricht ein Unterschied der Aktivierungswärme um etwa 3300 cal. q_1 ist nun sicher nicht um diesen Betrag kleiner als 24·4 kcal, man muss also annehmen, dass entweder der Wirkungsquerschnitt der Ozonmoleküle grösser ist als der angenommene, oder aber, und das scheint das Wahrscheinlichste, zumal ja ein sterischer Faktor den Unterschied zwischen der gefundenen und errechneten Geschwindigkeit noch vergrössert, dass innere Energie zur Aktivierung verwendet wird.

---

[1]) Schumacher, loc. cit.

Der zweite Teil der Reaktionsgleichung macht sich besonders bei Sauerstoffzusatz und höheren Temperaturen stark bemerkbar. Die einzelnen Reaktionen, wenigstens ab Reaktion (3), sind in der Arbeit von SCHUMACHER[1]) diskutiert worden. Über Reaktion (2) ist nichts Besonderes zu sagen. Man könnte annehmen, dass es ein monomolekularer Zerfall des Ozons wäre, dass aber der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die bimolekulare Aktivierungsreaktion ist. Die grosse Geschwindigkeitskonstante spricht dafür, dass innere Energie zur Aktivierung verwendet wird[2]).

Der Einfluss der Fremdgase.

Es wurde ferner der Einfluss von Fremdgasen untersucht. Mit wechselnden Mengen von Helium, Stickstoff und Kohlendioxyd wurden im Gefäss II bei 80° und 90° C Versuche ausgeführt (mit Stickstoffzusatz auch bei 100°).

Alle Versuche zeigen gegenüber den entsprechenden mit Sauerstoff ausgeführten eine Beschleunigung. Sie ist am grössten bei den Versuchen mit Kohlendioxyd, am kleinsten bei denen mit Helium. Es ist schwer zu sagen, worauf die Wirkung dieser Gase beruht, da zu viele Reaktionen beeinflusst werden. Zunächst wäre es möglich, dass der bimolekulare Teil verändert wird, da durch Stoss der durch Reaktion (1) gebildeten O_2^*-Moleküle mit dem Zusatzgas das O_2^* in einen anderen, mehr oder weniger reaktionsfähigeren Zustand übergeführt werden könnte. Wir halten es nicht für wahrscheinlich, dass Fremdgase diese Reaktion wesentlich beschleunigen.

Reaktion (2) kann jedoch massgebend verändert werden[3]). Dasselbe gilt natürlich für die Folgereaktionen und die neu hinzutretenden Reaktionen des angeregten O_2^* mit dem Fremdgas. Diese letzten Reaktionen sind in der Arbeit über den photochemischen Ozonzerfall diskutiert worden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der be-

---

[1]) SCHUMACHER, loc. cit. [2]) Die Versuche von BOWEN, MOELWYN-HUGHES und C. N. HINSHELWOOD (Pr. Roy. Soc. (A) **134**, 211. 1931), in denen der Zerfall des Ozons in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht wird, und die für den Zerfall des Ozons eine Reaktion erster Ordnung liefern, scheinen so gedeutet werden zu müssen, dass eine Reaktion $CCl_4 + O_3 \rightarrow CCl_4 + O_2 + O$ statthat. Wegen der grossen, aber konstanten Konzentration des Tetrachlorkohlenstoffs ist die Reaktion schnell, aber natürlich unabhängig von ihr. Das Auftreten von Phosgen lässt sich vielleicht durch Reaktion eines Teils der O-Atome mit CCl_4 erklären. Durch den von uns für die Gasreaktion entwickelten Mechansimus wird es durchaus verständlich, dass der Zerfall in Lösung viel schneller verläuft als im Gas. [3]) Siehe auch oben Anm. 2.

schleunigende Einfluss der Gase durchaus verständlich ist, dass es uns aber nicht möglich erscheint, die einzelnen hierbei beteiligten Reaktionen genau festzulegen. Damit aber unsere Beobachtungen später bei fortgeschrittener Kenntnis der Elementarprozesse der Reaktionen als Material verwendet werden können, geben wir im folgenden eine Zusammenstellung derselben.

Die Zahlen der ersten Spalte bedeuten: Die Versuchstemperatur, den Gesamtdruck, den Druck des Zusatzgases und die Ozonkonzentration in Mol/Liter. Alle Drucke sind in Millimeter Hg angegeben.

	t	P	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_{bi}
Versuch 53.	0	163·8	4·44	—
90° C.	4·97	166·5	4·20	2·58
163·8 mm.	10·50	169·2	3·96	2·58
55 mm N_2.	18·75	173·1	3·62	2·92
$4{\cdot}44 \cdot 10^{-3}$.	30·17	177·4	3·23	2·85
	49·47	183·5	2·695	3·21
	63·60	187·1	2·380	3·50
	75·90	189·7	2·146	3·66
	95·90	193·3	1·830	4·05
	113·40	195·9	1·603	4·39
	141·0	199·0	1·325	4·76
	177·0	202·2	1·041	5·68
	229·0	205·1	0·786	6·02
	∞	214·0	—	—
Versuch 54.	0	257·3	4·77	—
90° C.	8·08	263·2	4·24	3·20
257·3 mm.	21·40	271·1	3·54	3·50
135 mm N_2.	26·80	273·8	3·304	3·78
$4{\cdot}77 \cdot 10^{-3}$.	32·05	276·1	3·101	3·78
	38·75	278·8	2·862	4·01
	53·70	283·8	2·422	4·26
	63·50	286·4	2·193	4·42
	81·10	290·3	1·848	4·84
	106·0	294·6	1·467	5·61
	133·5	297·8	1·183	5·01
	275·0	301·4	0·866	7·47
	∞	311·2	—	—
Versuch 56.	0	444·3	4·83	—
90° C.	3·10	448·1	4·51	4·96
444·3 mm.	10·75	455·6	3·843	5·01
310 mm N_2.	14·75	458·7	3·570	4·98
$4{\cdot}83 \cdot 10^{-3}$.	19·90	462·3	3·250	5·31
	30·10	468·0	2·743	5·52
	37·72	471·3	2·459	5·66
	44·50	473·8	2·238	5·93
	56·4	477·7	1·891	6·83
	91·0	484·8	1·263	7·60
	119·0	488·3	0·955	9·17
	155·0	491·0	0·716	9·68
	∞	499·1	—	—
Versuch 60.	0	757·7	4·31	—
90° C.	5·37	764·6	3·693	7·21
757·7 mm.	8·43	767·7	3·422	7·11
630 mm N_2.	17·90	775·1	2·762	7·27
$4{\cdot}31 \cdot 10^{-3}$.	26·62	780·1	2·324	7·90
	33·83	783·3	2·040	8·29
	47·50	788·3	1·600	9·20
	55·90	790·2	1·430	8·71
	71·10	792·9	1·192	9·20
	89·0	795·1	0·998	9·13
	110·0	797·1	0·822	10·25
	∞	806·4	—	—
Versuch 61.	0	342·5	6·26	—
80° C.	6·05	345·7	5·97	1·28
342·5 mm.	13·90	349·4	5·64	1·27
203 mm N_2.	22·57	352·9	5·32	1·22
$6{\cdot}26 \cdot 10^{-3}$.	39·75	359·3	4·74	1·33
	65·50	367·3	4·01	1·49
	95·0	374·0	3·40	1·51
	125·0	379·1	2·94	1·55
	147·0	382·5	2·627	1·82
	183·0	386·8	2·235	1·85
	233·0	391·0	1·853	1·84
	273·0	393·8	1·600	2·14
	329·0	396·8	1·327	2·29
	∞	411·4	—	—
Versuch 62.	0	548·8	5·76	—
80° C.	10·25	554·5	5·24	1·69
548·8 mm.	17·90	558·5	4·88	1·86
408 mm N_2.	31·10	564·2	4·36	1·85
$5{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$.	52·10	571·5	3·69	1·97
	63·42	574·5	3·40	2·05
	75·0	577·5	3·144	2·06
	92·0	580·9	2·84	2·00
	174·0	592·2	1·813	2·42
	226·0	595·9	1·471	2·45
	267·0	598·2	1·262	2·74
	333·0	600·9	1·018	2·89
	∞	612·1	—	—

	t	P	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_{bi}
Versuch 63.	0	754·0	5·82	—
80° C.	5·58	758·0	5·46	2·06
754·0 mm.	10·83	761·6	5·12	2·24
610 mm N_2.	15·30	764·4	4·88	2·28
$5·82 \cdot 10^{-3}$.	19·88	767·1	4·63	2·38
	27·78	770·7	4·30	2·08
	36·20	774·7	3·97	2·35
	52·67	780·3	3·41	2·40
	95·0	790·4	2·51	2·68
	115·0	793·8	2·20	2·79
	179·0	800·6	1·58	2·78
	∞	818·0	—	—
Versuch 64.	0	296·0	3·27	—
99·8° C.	2·05	298·7	3·03	11·63
296·0 mm.	4·97	302·0	2·75	11·48
200 mm N_2.	7·83	304·8	2·51	12·18
$3·27 \cdot 10^{-3}$.	11·80	308·3	2·213	13·63
	15·80	311·0	1·982	13·00
	22·08	314·7	1·664	15·34
	28·08	317·3	1·436	15·90
	34·63	319·6	1·238	17·00
	43·63	322·2	1·013	19·77
	57·25	325·0	0·774	21·95
	76·0	327·5	0·559	26·80
	∞	334·0	—	—
Versuch 65.	0	505·4	2·88	—
99·8° C.	2·10	508·7	2·593	18·03
505·4 mm.	4·52	511·9	2·320	18·60
410 mm N_2.	7·18	515·1	2·050	21·41
$2·88 \cdot 10^{-3}$.	10·33	517·9	1·803	21·01
	13·95	520·5	1·580	21·61
	17·70	523·0	1·366	26·46
	24·20	525·8	1·125	24·10
	31·78	528·6	0·885	31·80
	40·52	531·7	0·623	35·80
	51·0	532·5	0·550	43·50
	∞	538·9	—	—
Versuch 66.	0	703·4	2·794	—
99·8° C.	1·53	706·2	2·552	22·00
703·4 mm.	3·45	709·1	2·302	24·90
610 mm N_2.	5·57	712·2	2·040	25·80
$2·794 \cdot 10^{-3}$.	8·50	715·5	1·752	26·10
	11·80	718·4	1·502	28·55
	15·42	720·8	1·298	29·11
	24·97	725·0	0·937	31·70
	34·92	727·8	0·696	37·04
	47·50	730·0	0·507	42·50
	68·0	731·9	0·344	45·65
	∞	735·9	—	—

	t	P	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_{bi}
Versuch 67.	0	171·5	4·98	—
90° C.	5·85	175·1	4·66	2·35
171·5 mm.	10·85	177·9	4·42	2·40
56 mm *He*.	17·0	181·2	4·12	2·60
$4·98 \cdot 10^{-3}$.	23·5	184·2	3·85	2·58
	33·5	188·5	3·47	2·83
	44·5	192·3	3·14	2·81
	66·5	198·6	2·581	3·12
	82·5	202·2	2·261	3·41
	121·5	208·8	1·680	3·94
	148·5	212·0	1·398	4·46
	197·0	216·1	1·033	5·16
	∞	227·8	—	—
Versuch 68.	0	314·7	4·83	—
90° C.	3·00	317·2	4·61	3·32
314·7 mm.	7·05	320·2	4·34	3·33
200 mm *He*.	17·70	327·2	3·722	3·60
$4·83 \cdot 10^{-3}$.	24·30	330·9	3·400	3·91
	31·35	334·2	3·102	3·94
	47·85	340·8	2·52	4·53
	58·00	343·8	2·256	4·59
	71·00	347·2	1·954	5·25
	86·25	350·4	1·670	5·68
	109·0	354·1	1·343	6·40
	137·0	357·5	1·042	7·65
	167·0	359·9	0·831	8·10
	∞	369·3	—	—
Versuch 73.	0	671·3	4·46	—
90° C.	2·43	674·1	4·21	5·43
671·3 mm.	5·40	677·2	3·93	5·56
549 mm *He*.	9·20	680·9	3·59	6·06
$4·46 \cdot 10^{-3}$.	12·90	684·2	3·31	6·60
	18·25	688·0	2·88	6·36
	24·28	691·7	2·65	6·85
	31·10	695·1	2·35	7·08
	40·50	699·3	1·977	8·48
	52·15	703·1	1·642	8·85
	82·0	709·2	1·103	9·95
	115·0	713·1	0·765	12·10
	∞	721·7	—	—
Versuch 74.	0	340·3	5·52	—
80° C.	13·0	345·3	5·07	1·25
340·3 mm.	20·5	347·9	4·83	1·30
215 mm *He*.	32·0	351·3	4·52	1·24
$5·52 \cdot 10^{-3}$.	48·0	355·7	4·12	1·35
	74·0	361·8	3·56	1·46
	100·5	366·7	3·11	1·52
	122·0	369·9	2·82	1·55
	153·0	374·0	2·45	1·75
	184·0	377·3	2·15	1·85
	226·0	380·7	1·837	1·87
	313·0	386·0	1·354	2·24
	400·0	389·3	1·054	2·42
	∞	400·9	—	—

	t	P	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_{bi}
Versuch 75.	0	533·3	5·49	—
80° C.	13·25	539·8	4·89	1·67
533·3 mm.	23·25	543·8	4·52	1·65
410 mm *He*.	33·75	547·5	4·18	1·70
$5·49 \cdot 10^{-3}$.	44·25	550·9	3·88	1·82
	69·0	557·5	3·28	1·92
	91·0	562·1	2·86	2·04
	123·0	567·3	2·38	2·18
	190·0	574·6	1·72	2·42
	243·0	578·1	1·40	2·50
	303·0	581·1	1·13	2·89
	∞	593·5	—	—
Versuch 77.	0	318·1	4·79	—
90° C.	2·15	321·5	4·48	6·50
318·1 mm.	4·72	324·9	4·19	6·22
200 mm CO_2.	7·35	328·0	3·91	6·37
$4·79 \cdot 10^{-3}$.	15·90	336·3	3·18	6·88
	20·10	339·4	2·91	7·05
	26·90	343·5	2·543	7·20
	34·75	347·5	2·193	8·08
	53·70	354·1	1·610	8·78
	88·0	360·2	1·070	9·14
	117·0	363·2	0·805	10·62
	∞	372·3	—	—
Versuch 78.	0	530·8	4·03	—
90° C.	1·72	533·9	3·76	10·43
530·8 mm.	5·30	539·3	3·29	10·78
404 mm CO_2.	7·63	542·1	3·042	10·60
$4·03 \cdot 10^{-3}$.	11·35	545·9	2·703	10·97
	15·05	548·9	2·440	10·85
	20·15	552·3	2·140	11·28
	27·90	556·2	1·792	11·58
	36·75	559·5	1·506	12·00
	49·0	562·6	1·228	12·25
	64·5	565·2	0·998	12·08
	98·0	568·7	0·699	13·40
	∞	576·5	—	—

	t	P	$c_{O_3} \cdot 10^3$	k_{bi}
Versuch 80.	0	718·9	3·44	—
90° C.	4·15	725·2	2·88	13·60
718·9 mm.	7·00	728·3	2·61	12·80
592 mm CO_2.	15·00	734·7	2·04	13·27
$3·44 \cdot 10^{-3}$.	21·65	738·1	1·74	12·75
	31·5	741·9	1·40	13·92
	62·0	747·6	0·911	13·10
	107·0	751·2	0·583	13·45
	∞	757·8	—	—
Versuch 81	0	348·3	4·52	—
80° C.	5·25	351·5	4·23	2·90
348·3 mm.	10·65	354·8	3·93	3·34
247 mm CO_2.	21·0	359·4	3·51	2·93
$4·52 \cdot 10^{-3}$.	35·5	364·6	3·04	3·06
	60·0	371·1	2·45	3·24
	77·5	374·6	2·13	3·50
	97·0	377·5	1·870	3·41
	126·0	380·9	1·555	3·68
	231·0	387·8	0·937	4·14
	341·0	390·7	0·664	3·90
	∞	398·0	—	—
Versuch 83.	0	640·3	4·97	—
80° C.	2·65	643·0	4·72	3·96
640·3 mm.	9·20	648·9	4·18	4·14
514 mm CO_2.	15·40	653·6	3·75	4·38
$4·97 \cdot 10^{-3}$.	22·9	657·9	3·35	4·13
	35·5	663·6	2·88	4·02
	48·5	667·4	2·50	4·01
	77·0	673·6	1·94	4·04
	137·0	680·8	1·29	4·31
	∞	694·9	—	—

Zusammenfassung.

Der Ozonzerfall ist bei Temperaturen zwischen 70° und 110° C untersucht worden. Bei den Versuchen wurde der Ozondruck zwischen 20 und 400 mm *Hg*, der Sauerstoffdruck zwischen 3 und 600 mm *Hg* variiert.

Es wurde in Gefässen aus Glas, Quarz und Hartglas mit verschiedenen Verhältnissen von Oberfläche zu Volumen gearbeitet.

Es wurde ein Reaktionsschema aufgestellt, das es gestattet, den Verlauf der Reaktion unter allen untersuchten Bedingungen darzu-

stellen. Die Zahlenwerte für die in die Reaktionsgleichung eingehenden Konstanten bzw. deren Verhältnisse konnten aus den Untersuchungen über den photochemischen Zerfall und aus Grenzgesetzen bestimmt werden. Auf dieselbe Weise konnten auch die Aktivierungswärmen der einzelnen Reaktionen angegeben werden.

Ferner wurde der Einfluss von Fremdgasen studiert. Sie wirken alle beschleunigend, und zwar zunehmend in der Reihenfolge $He < N_2 < CO_2$. Der beschleunigende Einfluss kann qualitativ gedeutet werden.

Versuche von HINSHELWOOD und Mitarbeitern über den Ozonzerfall in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff lassen sich durch das aufgestellte Schema deuten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den Untersuchungen unterstützt hat, sind wir zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bemerkungen zur Arbeit von W. Schramek: „Das Röntgenfaserdiagramm als quantitativer Massstab für die Veränderung der Bausteine der Cellulosefaser durch chemische Prozesse“.

Von

K. Hess und C. Trogus.

(Eingegangen am 1. 4. 33.)

Die Ausführungen von W. Schramek über die Berechtigung der Heranziehung des Röntgenfaserdiagramms der Cellulose und ihrer Derivate für die Beurteilung der Reaktionsmechanismen der Cellulose werden als unberechtigt zurückgewiesen. Das vom Autor beim Auswaschen von *Na*-Cell I beobachtete und als neu bezeichnete Röntgenbild einer Zwischenverbindung zwischen *Na*-Cell I und Hydratcellulose ist bereits seit Jahresfrist bekannt.

Von W. Schramek [1]) ist ein Verfahren angegeben worden, um den Gehalt von mercerisierten Cellulosefasern an Hydratcellulose und natürlicher Cellulose dadurch quantitativ zu bestimmen, dass die Intensitätsverhältnisse einer bekannten mechanischen Mischung von natürlichen Fasern und vollständig mercerisierten Fasern mit denen bei den partiell umgesetzten Fasern verglichen werden. F. D. Miles und J. Craik [2]) haben demgegenüber für Mischungen aus Cellulose und Trinitrocellulose im Vergleich mit partiell nitrierten Fasern gezeigt, dass eine derartige einfache Beziehung für Nitrocellulose nicht besteht. Im Verlauf einer eingehenden Untersuchung [3]) über die Reaktionsweise der Cellulosefaser ist für sechs Beispiele nachgewiesen worden, dass der tatsächlich umgesetzte Anteil der Cellulose bei Faserreaktionen bis zu einem Umsatzgrad von etwa 40 bis 50 % im Röntgenbild nicht erkennbar ist. Die Erscheinung weist darauf hin, dass die Cellulosereaktionen an der Micelloberfläche beginnen und erst nach Abdeckung der Micelloberfläche in das Micellinnere fortschreiten, wobei bis zur Abdeckung der Micelloberfläche aus geometrischen Gründen keine Kristallinterferenzen auftreten können. Dies macht einerseits die Versuche von Miles und Craik verständlich und führt andererseits zu einer Ablehnung der Methode, aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Reaktionsprodukt und künstlichen Mi-

---

[1]) W. Schramek, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 462. 1931. [2]) F. D. Miles und J. Craik, J. physical. Chem. **34**, 2611. 1930. [3]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 157. 1931.

schungen aus Ausgangsmaterial und Reaktionsendprodukt quantitative Folgerungen über die Zusammensetzung partiell umgesetzter Cellulosefasern zu ziehen.

In einer soeben erschienenen Mitteilung glaubt W. SCHRAMEK[1]) sich dieser Auffassung nicht anschliessen zu können. Wir gehen zunächst auf die methodischen Einwände des Autors ein.

SCHRAMEK behauptet, dass „in keinem der (von uns) angeführten Experimentalbeweise trockene, eindeutige Präparate verwendet werden, vielmehr mussten mit Rücksicht auf die Eigenart der Cellulosederivate die Präparate umgeben von einem entsprechenden Reaktionsmedium der röntgenographischen Untersuchung unterworfen werden". Wir weisen demgegenüber darauf hin, dass es sich in den von uns untersuchten Reaktionsbeispielen ausnahmslos um reaktionsmediumfreie, trockene, völlig eindeutig analysierbare Präparate handelt, wie z. B. aus S. 168, Absatz 5, unserer Abhandlung doch wohl ohne weiteres hervorgeht.

Auch die Bedenken, die W. SCHRAMEK gegen die Auswertung von Faserdiagrammen erhebt, die bei mit Reaktionsflüssigkeit bedeckten Fasern beobachtet werden, treffen nicht zu. Selbstverständlich wurden für einen exakten Vergleich von Röntgenbildern immer Massnahmen getroffen, um vergleichbare Präparate zu erhalten (Auszählung der Einzelfasern, Ausmessung der KEESOM-Röhrchen, die so dimensioniert werden, dass die Fasern genügend parallel liegen). Die Interpretation der Fig. 4 und 5 in der SCHRAMEKschen Mitteilung, aus denen im Vergleich mit den Fig. 57 und 58 des Buches von H. MARK[2]) hervorgehen soll, dass die Unschärfe der Interferenzen der Fig. 58 durch schlechtes Spannen der Fasern verursacht ist, ist willkürlich; das Diagramm der Fig. 58 zeigt vielmehr nur die typischen Kennzeichen eines mit etwas breiterer Blende aufgenommenen Faserdiagramms der Cellulose.

Wir geben gern zu, dass es immer sehr angenehm ist, wenn die subjektive Betrachtung des Röntgendiagramms durch die objektive Photometrierung ergänzt wird[3]). Wir glauben aber, dass

---

[1]) W. SCHRAMEK, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 209. 1933. [2]) H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose, Julius Springer 1932. [3]) Vortrag K. HESS in der Kolloidchemischen Sektion der Holländischen Chemischen Gesellschaft Amsterdam am 18. März 1933, gelegentlich dem über Versuche mit C. TROGUS berichtet worden ist, die das Ergebnis der Photometrierung der Röntgenaufnahmen partiell acetylierter Fasern betreffen.

W. Schramek beim heutigen Stand der Erfahrungen über Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen[1]) dieses Hilfsmittel für micellar gebaute Stoffe erheblich überschätzt. Es ist allgemein bekannt, dass für die Beurteilung der Anwesenheit einer neuen Interferenz im Röntgendiagramm das menschliche Auge oft wesentlich empfindlicher als das Photometer ist. In den hier interessierenden Fällen kommt es vielfach gerade darauf an, festzustellen, bei welcher Konzentration eines Reaktionsmediums eine Hauptinterferenz des Reaktionsproduktes erstmalig auftritt, was bei visueller Betrachtung meist sicherer festgestellt werden kann als durch eine Photometerkurve. Typisch für die Unempfindlichkeit einer Photometerkurve ist das von Schramek angegebene Beispiel für *Na*-Cell I (Fig. 2 und 3 auf S. 10 seiner Abhandlung), bei dem der Betrachter beim besten Willen nicht die Unterschiede erkennt, die der Autor durch diese Figuren demonstrieren will (vollständiger und unvollständiger Umsatz der Cellulosefaser zu *Na*-Cell I).

Zu den grundsätzlichen Folgerungen W. Schrameks aus seinen Mischversuchen bemerken wir, dass aus einer Übereinstimmung seiner Photometerkurven nur gefolgert werden kann, dass die Beugungsverhältnisse in seinen beiden Präparaten annähernd identisch sind, nicht aber dass diese Identität auf dasselbe Mengenverhältnis der beiden Komponenten in diesen Präparaten zurückzuführen ist. Bei der unbestrittenen Kleinheit der Cellulosemicelle können erhebliche chemische Verschiebungen an der Micelloberfläche eintreten, ohne dass dies im Beugungsbild zum Ausdruck kommt. Die Schrameksche Versuchsführung kann daher bei grossoberflächigen Gebilden nicht als eine quantitative Methode betrachtet werden, solange der Autor nicht widerlegt, dass bei der von ihm untersuchten Reaktion an Cellulosefasern zwischen röntgenographisch nicht erkennbaren Oberflächenphasen und röntgenographisch erkennbaren Volumenphasen unterschieden werden muss[2]). Es muss aber betont werden, dass die in Fig. 6 und 7 von Schramek als identisch angegebenen Photometerkurven durchaus nicht übereinstimmen. Sie unterscheiden sich wesentlich stärker voneinander als z. B. die Photometerkurven in Fig. 2 und 3, für die von dem Autor Verschiedenheit angegeben wird.

Schliesslich führt W. Schramek als Argument für die Unzulässigkeit einer Auswertung des Röntgendiagramms ohne gleichzeitige Be-

[1]) Vgl. M. E. Nahmias, Z. Krist. **83**, 329. 1932. [2]) K. Hess, C. Trogus und O. Schwarzkopf, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 187. 1932.

nutzung des Photometers eine „neue Modifikation" der Natroncellulose an, der er beim Auswaschen von *Na*-Cell I begegnet ist. W. Schramek glaubt, dass die Aufdeckung dieser Zwischenverbindung der „quantitativen" Photometrierung zu verdanken ist.

Wir haben über das von Schramek als neu beschriebene Röntgendiagramm bereits vor Jahresfrist berichtet[1]). Es wurde beim Auswaschen von *Na*-Cell I mit Alkoholen (z. B. Methanol und Äthanol) beobachtet und einer neuen Alkalicellulose zugeordnet (*Na*-Cell III'), die als Zwischenverbindung bei der Zersetzung von *Na*-Cell I auftritt. Die Auffindung dieser Zwischenverbindung beim Auswaschen von *Na*-Cell I mit Alkoholen zeigt, dass man durch visuelle Betrachtung auf wesentlich einfacherem Wege zu dem gleichen Ergebnis kommt, wie bei Verwendung eines Photometers.

Zusammenfassend weisen wir den Vorwurf zurück, dass wir in der Beurteilung von Röntgendiagrammen für das chemische Geschehen an Cellulosefasern nicht „die nötige Vorsicht" gewahrt hätten. Dieser Vorwurf bedeutet eine völlige Verkennung der hiesigen Arbeiten über die röntgenographische Erschliessung von Cellulosederivaten und von Cellulosereaktionen, in denen immer wieder auf die Irrtümer hingewiesen werden konnte, die z. B. durch Superpositionseffekte infolge der Bildung von Verbindungen und Zwischenverbindungen zwischen Cellulose und Reaktionsmedien der verschiedensten Art bei der Deutung der Röntgenbilder hervorgerufen werden können.

Wir weisen auch den Anspruch von Herrn Schramek zurück, „an zahlreichen Beispielen" gezeigt zu haben, dass man bei der Heranziehung des Röntgenfaserdiagramms der Cellulose und ihrer Derivate „für die Beurteilung der Reaktionsmechanismen der Cellulose und ihrer Derivate ausserordentlich vorsichtig sein muss, besonders dann, wenn man die beobachteten Interferenzen nicht durch photometrische Messung geprüft hat". Tatsächlich beziehen sich die Versuche von W. Schramek nur auf die Reaktion zwischen Cellulose und Natronlauge.

---

[1]) K. Hess und C. Trogus, Cellulosechemie **13**, 81, 84. 1932.

Breite des Absorptionsstreifens und Dispersion des Kaliumchlorids.

6. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen[1]).

Von

Peter Wulff.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 33.)

Mit Rücksicht auf die nachfolgende Arbeit, in der ein neues Extrapolationsverfahren zur Ermittlung der in die Dispersionsformel einzusetzenden Eigenfrequenzen entwickelt wird, war die Frage zu klären, inwieweit eine Vernachlässigung der Dämpfungsglieder der Dispersionstheorie die Genauigkeit vereinfachender Extrapolationsverfahren beeinträchtigt. Am Beispiel des *KCl*, für das die Dispersion bis weit ins Ultraviolett bekannt ist und auch das erste Absorptionsmaximum auf Grund der HILSCH-POHLschen Messungen in bezug auf die Lage und die Grössenordnung der Höhe festliegt, wurde auf Grund der klassischen Dispersionstheorie die Dämpfungskonstante ermittelt, und es wurden mit ihr die Abweichungen im Dispersionsverlauf abgeschätzt, die sich unter Vernachlässigung der Dämpfung ergeben würden. Die Rechnung am Beispiel des *KCl* zeigt, dass man das Absorptionsmaximum mit genügender Genauigkeit zur Extrapolation der Dispersionskurve verwenden darf. Der ν-Wert des Maximums ist wegen der Dämpfung etwa 1% grösser als wenn ein unendlich schmaler Absorptionsstreifen vorläge.

A. Zeichenerklärung.

n = experimentell gemessener Brechungsindex;
k = Absorptionsindex;
$j = \sqrt{-1}$;
$\mathfrak{n}$ = komplexer Brechungsindex $\mathfrak{n} = n - jk$;
N_i = Zahl der dispergierenden Atome i-ter Sorte pro Kubikzentimeter;
p_i = Faktoren, mit denen die Zahl der dispergierenden Atome N_i zu multiplizieren ist, um die Zahl klassischer Ersatzoszillatoren zu erhalten (klassische Elektronenzahlen, quantentheoretisch: Übergangswahrscheinlichkeiten);

---

[1]) Zugleich XXIV. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen“. Die früheren Mitteilungen über Refraktion und Dispersion von Kristallen sind nachfolgend zusammengestellt, wobei die römische Zahl die Nummer in der Reihe der aus dem Münchner Physikalisch-chemischen Institut hervorgegangenen „Refraktometrischen Untersuchungen“ angibt. 1. P. WULFF, Z. Elektrochem. **34**, 611. 1928 (VI). 2. P. WULFF, Z. Krist. **77**, 61. 1931 (XV). 3. P. WULFF und A. HEIGL, Z. Krist. **77**, 84. 1931 (XVI). 4. P. WULFF und H. K. CAMERON, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 347. 1930 (XVII). 5. P. WULFF und A. HEIGL, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 187. 1931 (XVIII).

δ_i = Dämpfungskonstante;

φ = Faktor der LORENTZ-LORENZschen Refraktion, $\varphi = \frac{n^2-1}{n^2+2}$;

q = Anteil aller Eigenfrequenzen an der Refraktion mit Ausnahme der ersten;

$\nu_{\max}$ = Eigenfrequenz des beobachteten Absorptionsmaximums;

ν_i = Eigenfrequenzen resonanzfähiger Elektronenzustände der i-ten Sorte von Atomen gemäss der folgenden Formel. Dabei ist also der Einfluss der Nachbarionen, der sich auf die Lage des Absorptionsmaximums im Sinne einer Rotverschiebung auswirkt, nicht mitberücksichtigt.

Alle anderen Zeichen haben die übliche Bedeutung. Unter der vereinfachten Dispersionsformel wird die Formel

$$\varphi = \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{e^2}{3\,m\,\pi} \sum_1^z i \frac{N_i p_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$$

verstanden, in der die Dämpfung nicht mitberücksichtigt wird.

B. Einleitung.

Zur Klärung der Frage nach dem tieferen physikalischen Sinn der im hiesigen Institut nach verschiedenen Seiten untersuchten Abweichungen der Molrefraktion[1] $\left(R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}\right)$ von der Additivität eröffnet die Berücksichtigung der Dispersions- und Absorptionskonstanten zunächst den aussichtsreichsten Weg.

Er wurde bereits von K. F. HERZFELD und K. L. WOLF[2]) eingeschlagen, wobei jedoch von diesen Autoren die seinerzeit unbekannten ersten ultravioletten Absorptionsgebiete der von ihnen einer rechnerischen Betrachtung unterzogenen Alkalihalogenide noch nicht verwendet werden konnten. HERZFELD und WOLF haben daher allein aus Refraktionsdaten mittels der vereinfachten Dispersionsformel (vgl. Abschn. A), welche die Dämpfung nicht mitberücksichtigt, Übergangswahrscheinlichkeiten und Eigenfrequenzen des *KCl* und *NaCl* berechnet und zur weiteren Deutung der von K. FAJANS und G. JOOS aufgefundenen Gesetzmässigkeiten der Ionenrefraktionen in Kristallen naheliegende energetische Annahmen mit dem Erfolg einer guten qualitativen Wiedergabe der Abstufung der experimentellen Werte verwendet.

---

[1]) Es werden im allgemeinen die Molrefraktionsdaten für die D-Linie benutzt und diskutiert. Eine Zusammenstellung derselben vgl. 3 (P. WULFF und A. HEIGL) und K. FAJANS, P. HÖLEMANN und Z. SHIBATA (Z. physikal. Ch. (B) **13**, 354. 1931).

[2]) K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik **78**, 35 u. 195. 1925.

Inzwischen haben R. Hilsch und R. W. Pohl[1]) die erwähnten Absorptionsgebiete aufgefunden, *so dass man versuchen kann*, sie *bei der Diskussion der Molrefraktionswerte zu verwenden*. Ein besonderes Interesse beansprucht nach Kenntnis dieser Werte die Frage, in welchem Umfange man die vereinfachte Dispersionsformel ohne merkliche Fehler verwenden darf, und ob man aus jenen Absorptionsdaten Näheres über die Dämpfungskonstante, durch deren Berücksichtigung die vereinfachte Dispersionsformel in die Formel (1) übergeht, erfährt. Es ist nun weiterhin von Interesse, an Hand der experimentellen Daten zu klären, ob bei grossen ν-Werten die experimentellen Dispersionsdaten φ der Alkalihalogenide für die Aufstellung einer vereinfachten Dispersionsformel noch verwendet werden dürfen und ferner, welche Lage das beobachtete Absorptionsmaximum in bezug auf den in die vereinfachte Dispersionskurve eingehenden ν_1-Wert besitzt.

Da man aus einer Übereinstimmung der *experimentellen* Dispersionsdaten mit den nach einer, mehrere Konstanten enthaltenden, vereinfachten Dispersionsformel *berechneten* Werten nicht schliessen darf, dass die Formel richtig ist, muss man jene Formeln der Dispersionstheorie, welche die Dämpfungsglieder enthalten, unter Zuhilfenahme der Absorptionsdaten zur Abschätzung der Grösse des in die Dispersion eingehenden Dämpfungseinflusses verwenden. Es wird also die *vereinfachte* Formel durch eine andere ersetzt, die sich dem experimentellen Verhalten auch im Absorptionsgebiet bekanntlich zum mindesten formal besser anpasst und damit die Aufgabe gestellt, den Betrag der δ_i-Werte in der Formel (1) zu bestimmen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \sum_{1}^{z}{}_i \frac{e^2 N_i p_i}{3\pi m(\nu_i^2-\nu^2+j\cdot\nu\cdot\delta_i)}. \qquad (1)$$

Handelt es sich um gasförmige Systeme mit sehr schmalen Absorptionsstreifen, so sind die Dämpfungsglieder δ_i unmittelbar durch die Halbwertsbreiten der Absorptionsstreifen gegeben[2]). Eine quantitative Übertragung dieser an gasförmigen Systemen niedrigen Druckes gewonnenen einfachen Beziehung auf die Absorptionsstreifen der Alkalihalogenide ist natürlich nicht erlaubt[3]).

---

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **57**, 145. 1929. **59**, 816. 1930. **64**, 606. 1930. [2]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908. [3]) Schon bei höheren Gasdrucken, insbesondere in Gasmischungen (Chr. Füchtbauer und G. Joos, Physikal. Z. **23**, 73. 1923) und erst recht in kondensierten Systemen werden

Es kann auch die Frage aufgeworfen werden, ob der in gasförmigen Systemen brauchbare, das Dämpfungsglied enthaltende Ansatz in kondensierten Systemen, wie jenen der kristallisierten Alkalihalogenide überhaupt zu brauchen ist.

Diese Frage ist bereits an verschiedenartigen festen und flüssigen Misch-Systemen innerhalb enger Spektralbereiche in der Umgebung der Absorptionsstreifen in bejahendem Sinne beantwortet worden[1]).

Ferner ist durch die Untersuchung der Dispersion des kristallisierten $PbCl_2$ durch K. Hecht[2]) neuerdings der Beweis geliefert worden, dass auch in einheitlichen salzartigen Verbindungen der Brechungsindex in der Umgebung des Absorptionsgebiets dem allgemeinen Charakter nach so verläuft, wie er durch den klassischen, die Dämpfungsglieder enthaltenden Ausdruck der Dispersionsfunktion dargestellt wird.

Somit besteht kein Bedenken, den Dämpfungsansatz auch in unserem Falle anzuwenden, um so mehr, als er hier im wesentlichen nur einen formalen Zweck erfüllt, nämlich den, die Abweichungen der vereinfachten Dispersionsfunktion vom experimentellen Dispersionsverlauf abschätzen zu können. Dazu kommt der besondere Umstand hinzu, dass die Dämpfungskonstante wegen der relativen Schmalheit der Absorptionsgebiete der kristallisierten Alkalihalogenide auch beim KCl sicher nicht gross sein kann.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den kondensierten und den gasförmigen Systemen besteht auch insofern, als bei Verwendung der Lorentz-Lorenzschen Formel bei diesen die in die Formel eingehende Eigenfrequenz mit dem experimentell beobachteten Absorptionsstreifen übereinstimmt, während bei kondensierten Systemen das Absorptionsgebiet gegen die in die Formel eingehende Eigenfrequenz ν_i

---

die Absorptionsstreifen stark unsymmetrisch. Es ist deshalb nicht ohne eingehendere Diskussion erlaubt, die Halbwertsbreite dieser Absorptionsstreifen als ein mehr als rohes Mass der Dämpfung anzusehen. Es ist klar, dass eine solche Betrachtung unsicher wird, wenn die Absorptionsgebiete breiter sind, wie z. B. bei den Alkalihalogeniden, wo die einzelnen Absorptionsstreifen, die Hilsch und Pohl beobachtet haben, zwar im Vergleich mit anderen an festen Systemen bestimmten recht schmal, aber im Vergleich zu gasförmigen Systemen sehr breit sind.

[1]) Vgl. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption des Lichtes, Leipzig und Berlin 1913 sowie auch die Messungen von v. d. Plaats, Ann. Physik **47**, 429. 1915. Vgl. auch M. A. Bredig, Z. Physik **46**, 73. 1927. [2]) K. Hecht, Z. Physik **66**, 339. 1930.

nach Rot verschoben ist. Diese Rotverschiebung haben z. B. HERZFELD und WOLF an Hand der vereinfachten Dispersionsformel diskutiert; für die die Dämpfung berücksichtigende Theorie ist diese Rotverschiebung schon aus dem Vergleich der von E. KETTELER entwickelten Dispersionsformel mit der die LORENTZ-LORENZsche Kraft berücksichtigenden zu entnehmen[1]). Diese Zusammenhänge sind im folgenden Abschn. C kurz dargestellt.

C. Die Beziehungen zwischen Refraktion, Absorption und Eigenfrequenz.

Die Formel (1) wird in bekannter Weise in einen reellen, der Refraktion entsprechenden und in einen imaginären, der Absorption entsprechenden Teil zerlegt:

$$\varphi_{\text{reell}} = 1 - \frac{3(n^2 - k^2 + 2)}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 n^2 k^2}, \tag{2a}$$

$$\varphi_{\text{imag}} = -\frac{6 \cdot j \cdot n \cdot k}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4 n^2 k^2}. \tag{2b}$$

Zur Abkürzung werden entsprechend der Behandlung des Problems bei W. VOIGT[2]) eine Zerlegung und die folgenden Substitutionen eingeführt sowie die kleinen Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt[3]):

$$\varphi = \frac{N_1 \cdot p_1 \cdot e^2}{3 \pi m (\nu_1^2 - \nu^2 + j \cdot \nu \cdot \delta_1)} + \sum_2^z \frac{N_i \cdot p_i \cdot e^2}{3 \pi m (\nu_i^2 - \nu^2 + j \cdot \nu \cdot \delta_i)}. \tag{1a}$$

Die beiden Terme der Gleichung (1a) bezeichnen wir mit φ_1 und q, was den Vorteil hat, dass wir q in der Umgebung von ν_1 praktisch als konstant ansehen können[4]). Ferner setzen wir:

$$\nu = \nu_1 + \mu, \tag{3}$$

wobei wir μ nur in einem so kleinen Bereich der Umgebung von ν_1 variieren lassen, dass μ klein gegen ν_1 bleibt (es bleibt μ auch in dem Beispiel in Abschn. E mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als ν_1), sowie:

$$\frac{2\mu}{\delta_1} = x, \tag{4}$$

$$\frac{N_1 p_1 e^2}{3 \pi m \nu_1 \delta_1} = a_1. \tag{5}$$

---

[1]) A. GOLDHAMMER, loc. cit. Vgl. auch E. KETTELER, Theoretische Optik, Braunschweig 1885. [2]) W. VOIGT, Magneto- und Elektrooptik, S. 112, Leipzig 1908. [3]) Es handelt sich um die Grössen μ^2 und $\mu \cdot \delta_1$. Die rechnerische Behandlung des Problems beim KCl zeigt, dass auch δ_1 klein gegen ν_1 ist. [4]) Folgt unmittelbar auf den ersten Absorptionsstreifen ein zweiter (z. B. Alkalibromide), so ist q nicht mehr als praktisch konstant anzusehen.

Unter Benutzung von (4) und (5) reduzieren sich die Gleichungen (2a) und (2b) zu (6a) und (6b), wobei unter q nur der reelle Teil der $\sum_2^z i$ in Gleichung (1a) verstanden werden soll[1]):

$$\varphi_{\text{reell}} = 1 - \frac{3(n^2 - k^2 + 2)}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} = q - \frac{a_1 x}{x^2 + 1}, \tag{6a}$$

$$j \cdot \varphi_{\text{imag}} = a = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} = \frac{a_1}{x^2 + 1}. \tag{6b}$$

Es empfiehlt sich, hieraus die schon häufig diskutierten Funktionen $n^2 - k^2$ und $2nk$ zu isolieren[2]).

Man erhält:

$$2nk = \frac{3a}{[x(1-q) + a_1]^2 + (1-q)^2} = A. \tag{7}$$

Weiter ergibt sich:

$$n^2 - k^2 = 3\,\frac{(x^2+1)(1-q) + x a_1}{[x(1-q) + a_1]^2 + (1-q)^2} - 2 = B. \tag{8}$$

Zunächst wollen wir den Verlauf der Funktionen (7) und (8) kennen lernen. Die Bildung der ersten Ableitung führt zu:

$$A' = \frac{6a_1[x(1-q) + a_1] \cdot (1-q)}{\{[x(1-q) + a_1]^2 + (1-q)^2\}^2}. \tag{9}$$

Setzen wir in (9) $A' = 0$, so ergibt sich die Lage ν_A des Maximums der Funktion A unter Berücksichtigung von (4) und (5):

$$x = -\frac{a_1}{1-q}; \quad \nu_A - \nu_1 = -\frac{e^2 \cdot N_1 \cdot p_1}{6\pi m \nu_1 (1-q)} \tag{10}$$

als unabhängig von der Dämpfungskonstante[3]).

[1]) Der imaginäre, die Absorption anderer Spektralgebiete darstellende Teil dürfte in vielen Fällen überhaupt zu vernachlässigen sein, solange man von der nächsten der anderen Absorptionsstellen genügend weit entfernt ist.

[2]) Das ist in folgender Weise möglich [vgl. zunächst (6a)]:

$$\frac{\varphi_{\text{reell}}}{\alpha} = \frac{x^2+1}{a_1}\left(q - \frac{x \cdot a_1}{x^2+1}\right) = \frac{n^4 + k^4 + 2n^2k^2 + n^2 - k^2 - 2}{6nk}$$

$$\frac{1}{\alpha} - \frac{\varphi_{\text{reell}}}{\alpha} = \frac{x^2+1}{a_1}\left(1 - q + \frac{x \cdot a_1}{x^2 - 1}\right) = \frac{n^2 - k^2 + 2}{2nk}$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{2nk}{3}\left[\left(\frac{n^2 - k^2 + 2}{2nk}\right)^2 + 1\right] = \frac{2nk}{3a_1^2}\left[\left(1 - q + \frac{x a_1}{x^2+1}\right)^2 (x^2+1)^2 + a_1^2\right].$$

Darauf Verbindung mit (6b).

[3]) Dieses Ergebnis entspricht der von Goldhammer angegebenen Formel [loc. cit., S. 39, Formel (108)], welche in unseren Symbolen: $\nu_A^2 = \nu_1^2 - \frac{N_1' e^2}{3\pi m (1-q)}$ lautet. Es besteht allein der Unterschied, dass diese Formel durch das wegen seiner Kleinheit zu vernachlässigende quadratische Glied $\frac{N_1'^2 \cdot e^4}{9\pi^2 m^2 (1-q)^2 \cdot \nu_1^2}$ zu unserer Formel (10) ergänzt wird. Ausserdem ist in der Goldhammerschen Formel die Übergangswahrscheinlichkeit in der Resonatorenzahl N_1' schon enthalten.

Das Maximum der Funktion $2nk$, dessen Abszissenwert in der Nähe des Maximums von k liegt[1]), erscheint gegen die in der Dispersionsfunktion eingehende Eigenfrequenz verschoben. Das negative Vorzeichen gibt an, dass die Verschiebung nach kleineren Frequenzen, also längeren Wellenlängen, erfolgt[2]).

Diese Rotverschiebung ist um so grösser, je dichter die dispergierenden Elektronensysteme gepackt sind (N_1) und ist demnach bei Gasen von niedrigem Druck nicht mehr zu berücksichtigen. Ebenso hängt diese Rotverschiebung, was in der Goldhammerschen Formel nicht explizit zum Ausdruck kommt, mit den Refraktionskonstanten p_1 und der betrachteten ersten Eigenfrequenz ν_1 zusammen.

Die Grösse $(1-q)$ entspricht dem in der Umgebung der Frequenz ν_1 in die Formel einzusetzenden Refraktionsanteil aller übrigen Eigenfrequenzen mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten. Somit enthält $(1-q)$ sowohl die Dichte des Stoffs als auch die Lage (ν_i) und Stärke (p_i) aller anderen Eigenfrequenzen.

Von Interesse sind auch noch die Maxima, Minima, Wendepunkte und Halbwerte der Funktionen A und B sowie ihre Lage. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Sonderwerte der Funktionen A und B (Ordinatenwerte).

Abszissenwerte	$x = -\frac{a_1}{1-q}$	$x = -\frac{a_1}{1-q} \pm \frac{1}{3}\sqrt{3}$	$x = -\frac{a_1}{1-q} \pm 1$
$2nk = A$	Maximum $\frac{3a_1}{(1-q)^2}$	Wendepunkte $\frac{9a_1}{4(1-q)^2}$	Halbwerte $\frac{3a_1}{2(1-q)^2}$
$n^2 - k^2 = B$	Wendepunkt $\frac{3}{(1-q)} - 2$		Max. und Min. $\frac{3}{1-q} - 2 \pm \frac{3a_1}{2(1-q)^2}$

Es zeigt sich, dass die mit dem Abszissenabstand des Maximums und Minimums der Dispersionsfunktion B identische Halbwertsbreite des Maximums von A ein unmittelbares Mass der Dämpfung darstellt[3]).

[1]) Vgl. die numerische Diskussion in Abschn. E auf S. 363. [2]) Vgl. die Diskussion von Herzfeld und Wolf an der vereinfachten Dispersionsformel (Ann. Physik (4) 78, 35. 1925). [3]) Das ist für den Spezialfall der Gase nach den Untersuchungen von W. Voigt (loc. cit.) schon bekannt und gestattet wegen der Ähnlichkeit der Funktion k und $2nk$ eben in diesem Spezialfall bei quantitativer Kenntnis des Absorptionsgebiets den Wert der Dämpfungskonstanten unmittelbar

D. Dämpfungskonstante und Absorptionskurve.

Die Funktionen n und k sind, wie schon eingangs erwähnt, in den seltensten Fällen im Absorptionsgebiet selbst beide bekannt. Meist ist wegen der Schwierigkeit, bei starker Absorption die Brechungsindices zu messen, nur k bekannt und auch häufig nicht einmal dem absoluten Wert nach, sondern, wie bei den von Hilsch und Pohl gemessenen Salzen, nur der Grössenordnung nach. Deshalb kann man die Funktionen A und B, die uns nach dem Vorhergehenden unmittelbaren Aufschluss über die Dämpfungskonstanten geben können, aus experimentellen Daten nicht unmittelbar erhalten. Vielmehr muss man die Dämpfungskonstante zuerst annähernd abschätzen und aus ihr die Werte der Funktionen A und B bei verschiedenem ν berechnen. Daraus kann man rückwärts prüfen, ob die k-Kurve mit der experimentellen übereinstimmt[1]).

Wenn die Dispersion der zu untersuchenden Substanz genügend weit im Ultravioletten bekannt ist, lässt sich die erste Eigenfrequenz nebst der dazu gehörenden Übergangswahrscheinlichkeit nach der vereinfachten Dispersionsformel ohne Dämpfungsglied annähernd bestimmen, entweder nach dem Verfahren, das Herzfeld und Wolf eingeschlagen haben, oder nach einem neuen graphisch-rechnerischen Verfahren, über das in der folgenden Arbeit berichtet werden wird. Es kommt dabei gar nicht auf allzu grosse Genauigkeit von ν_1 und p_1 an, da man sich für die definitive Bestimmung der Dämpfungskonstanten, die ja den Charakter einer Korrektionsgrösse besitzt, schon mit einer Genauigkeit von 10 bis 20% begnügen dürfte.

E. Anwendungsbeispiel.

Mittels der in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen Grundlagen diskutieren wir die Dispersion des kristallisierten KCl.

---

aus der Halbwertsbreite des Absorptionsstreifens abzulesen. Diese Möglichkeit ist jedoch — wie wir sehen werden — bei kondensierten Systemen mit Absorptionsstreifen von der Grösse der Halbwertsbreite $\Delta\nu = 10^{14}\ \mathrm{sec}^{-1}$ nur annähernd gegeben.

[1]) Wenn in diesem Falle die Höhe des Absorptionsmaximums, absolut genommen, nicht genau bekannt ist, so ist ein weiterer quantitativer Anhaltspunkt für den Grad der Übereinstimmung von errechneter und beobachteter Absorptionskurve in der Grösse der Halbwertsbreiten zu erblicken. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bietet sich beim $PbCl_2$ in der quantitativ gemessenen Höhe des Maximums der Brechungsindexkurve.

Die von Herzfeld und Wolf stammenden und die auf Grund der nachfolgenden Arbeit graphisch-rechnerisch ermittelten ν_1^2-Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, in der auch die Absorptionsdaten von Hilsch und Pohl enthalten und im unteren Teil die beob-

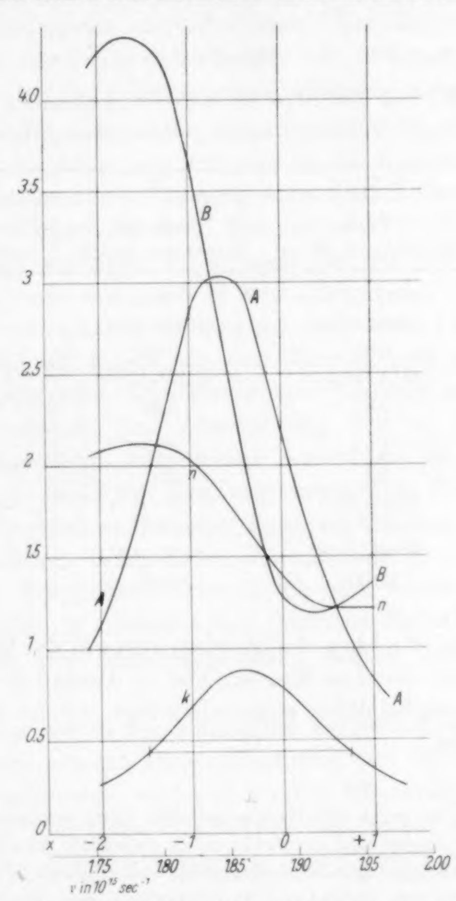


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Werten für k und n sowie A und B.

achteten Werte für $k_{\max}$ und $\lambda_{\max}$ sowie die gleichen, aber berechneten Grössen einander gegenüberstellt sind. Die nach dem neuen Verfahren extrapolierten Werte von ν_1^2 und p_1 (in a_1 enthalten) wurden zur Konstruktion der A- und B-Kurve in Fig. 1 benutzt und aus diesen Kurven der Verlauf von n und k ermittelt, woraus dann wieder die Angaben der Spalte III in Tabelle 2 folgen. Für die nach Herz-

FELD und WOLF sich ergebenden Werte (vgl. Spalte II) sieht die Figur nicht wesentlich anders aus. Sowohl nach II wie nach III erhält man Halbwertsbreiten, die innerhalb des Spielraums liegen, den eine Auswertung der Figuren von HILSCH und POHL übriglässt[1]).

Tabelle 2.

Numerische Werte für die in die Berechnung von k_{max} und λ_{max} eingehenden Grössen sowie Resultate der Berechnung.

I	II	III	IV
	Nach HERZFELD u. WOLF	Nach der folgenden Arbeit	Experimentelle Werte nach HILSCH u. POHL
ν_1	$1{\cdot}90 \cdot 10^{15}$ [2])	$1{\cdot}89 \cdot 10^{15}$	
ν_1^2	$3{\cdot}61 \cdot 10^{30}$	$3{\cdot}562 \cdot 10^{30}$	
$(1-q)$ [3])	0·63	0·63	$\nu_{max} = 1{\cdot}85 \cdot 10^{15}$
δ_1	$0{\cdot}11 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}125 \cdot 10^{15}$	
a_1	0·52	0·42	
k_{max}	1·07	0·89	1·3 [4])
Δx	2·3	2·2	
$\Delta \nu$	$0{\cdot}125 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}137 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}12$ bis $0{\cdot}14 \cdot 10^{15}$
$\nu_1 - \nu_A$	$0{\cdot}047 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}042 \cdot 10^{15}$	
$\nu_1 - \nu_{max}$	$0{\cdot}031 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}028 \cdot 10^{15}$	
λ_{max} in μ	0·160	0·161	0·1625

Die Symbole $\Delta \nu$ bzw. Δx beziehen sich auf die Halbwertsbreiten der k-Kurve bzw. der $2nk$-Kurve. Für δ_1 wurden in den Spalten II und III jeweils solche Werte zugrunde gelegt, welche die beste Approximation ergaben.

---

[1]) Beim KCl ist zwar die Halbwertsbreite nicht unmittelbar aus der betreffenden Figur zu entnehmen, sie wurde daher wegen der Ähnlichkeit der Absorptionskurven aller Alkalihalogenide, insbesondere der Chloride, gleich der des $RbCl$ angenommen. [2]) Vgl. Formel (Ic) von HERZFELD und WOLF, Ann. Physik (4) **78**, 46. 1925. [3]) Es handelt sich hier um den Wert von $(1-q)$ bei der Frequenz des ν_{max}-Wertes. [4]) HILSCH und POHL (loc. cit. **57**, 148 und **64**, 608) geben für die Alkalihalogenide eine Absorptionsstreifenhöhe von der Grössenordnung $K = 10^5 \text{ mm}^{-1}$ an. Unser k ist dimensionslos und bedeutet, dass die Intensität in dem absorbierenden Medium auf den e-ten Teil abfällt, wenn das Licht $\frac{1}{4\pi k}$ Wellenlängen (gemessen im Vakuum) fortschreitet. Nach der Dispersionstheorie besteht zwischen beiden Grössen die Beziehung: $4\pi k = K \cdot \lambda$, woraus sich in unserem Falle $k_{max} = 1{\cdot}3$ errechnet.

Unsere Rechnung ergibt die Höhe des Absorptionsmaximums in der von HILSCH und POHL angegebenen Grössenordnung[1]). Man kann also wohl sagen, dass in unserem Falle die klassische Theorie durchaus zu brauchen ist, um wenigstens formal die Ergebnisse des Experiments miteinander zu verknüpfen. Die Halbwertsbreiten der $2nk$-Kurve und der k-Kurve stimmen, wie erwartet, nicht überein (vgl. die Fig. 1). Bei der k-Kurve ist sie aber nur um 10% grösser.

Was an der Fig. 1 fernerhin interessiert, ist die Rotverschiebung des Maximums der k-Kurve gegen die in die Dispersionsformel eingehende Eigenfrequenz ($\mu = 0$, $x = 0$). Diese Verschiebung beträgt etwa 66% [2]) der Rotverschiebung des A-Maximums. Der Wert von ν_{max} ergibt sich danach ungefähr 1% grösser als der Wert von ν_A. Die Tabelle 2 zeigt, dass sich nach II und III aus den Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten der benutzten Dispersionsformel λ_{max}-Werte berechnen lassen, die dem Messergebnis von HILSCH und POHL sehr nahekommen. Das HERZFELD-WOLFsche sowie das eigene Extrapolationsverfahren zur Abschätzung von ν_1 führt uns also, wie wir vorausgreifend hier schon bemerken, zu Eigenfrequenzwerten, die sich nach der hier angenommenen Theorie recht gut mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen lassen. Zu einer schärferen Diskussion, ob eine sehr genaue Wiedergabe experimenteller Dispersionswerte durch ein rechnerisches Extrapolationsverfahren zu Aussagen von grösserer Sicherheit hinsichtlich der Konstanten der Dispersionsformel führen kann, werden wir noch kommen.

Zur Prüfung der in der Einleitung aufgeworfenen Frage, inwieweit sich die vereinfachte Dispersionskurve von der mit dem Dämpfungsglied unterscheidet, zerlegen wir die Gleichung (1a) auf S. 357 in einen reellen und einen imaginären Teil, wobei wieder die schon früher erwähnten Vernachlässigungen von Grössen zweiter Ordnung

---

[1]) Eine quantitative experimentelle Angabe der Absorptionsstärke dürfte wegen schwierig abzuschätzender Reflexionsverluste nicht leicht sein. Die Absorptionskurve ist auch vom experimentellen Verfahren der Herstellung der dünnen Salzschichten merklich abhängig und dürfte mit Abweichungen derselben vom Verhalten der Idealkristalle zusammenhängen (vgl. auch M. BORN, Z. Physik **79**, 62. 1932). [2]) Das gilt für diesen speziellen Fall. Im Gegensatz zu ν_A [vgl. Formel (10)] ist ν_{max} durchaus von der Dämpfung abhängig. Bei ähnlichen Verhältnissen der Dämpfung und Absorption (z. B. bisher untersuchte Alkalichloride) ist diese Rotverschiebung des ν_{max}-Wertes natürlich relativ zu $(\nu_1 - \nu_A)$ gleich.

vorgenommen werden. Dann ergibt sich nach einer vereinfachenden Umformung:

$$\varphi_{\text{reell}} = q + \frac{e^2}{3\,m\,\pi} \cdot \frac{N_1 p_1}{\nu_1^2 - \nu^2} \left[1 - \frac{\nu^2 \cdot \delta_1^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} \right]. \qquad (1\text{b})$$

Darin ist φ_{reell} mit $\frac{n^2-1}{n^2+2^2}$ zu identifizieren, solange k klein bleibt. Bei grösserem k, also im Gebiet der Absorption selbst, ist φ_{reell} durch den komplizierten Ausdruck (2a) zu ersetzen[1]).

Der Klammerausdruck bestimmt, um wieviel Prozent der auf die betrachtete Eigenfrequenzstelle entfallende Refraktionsanteil durch die Dämpfung vermindert wird.

In der Tabelle 3 ist nun dieser Klammerausdruck für kristallisiertes *KCl* unter Verwendung beider Abschätzungen für den letzten gemessenen Brechungsindex ($\lambda = 185{\cdot}4$ mμ) ausgewertet (vgl. Spalte 6)[2]). In Spalte 8 der Tabelle 3 ist angegeben, um wieviel die mit der Dämpfungsformel errechnete Molrefraktion bei der Frequenz des letzten messbaren Brechungsindex von der vereinfachten Formel abweicht.

Tabelle 3. Einfluss der Dämpfung auf die ultravioletten Refraktionswerte des kristallisierten Kaliumchlorids[3]).

	1	2	3	4	5	6	7		8
I	λ	δ_1	$\nu_1^2 - \nu^2$	$\nu^2 \delta_1^2$	$\frac{\nu^2 \delta_1^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2}$	Wert des Ausdrucks in [ ] der Formel (1b)	Anteil der 1. Eigenfrequenz an der Refraktion abs.	rel.	Dämpfungseinfluss auf φ^*[4]) $\frac{\varphi^* - \varphi}{\varphi}$
II	1845 Å	$0{\cdot}11 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}92 \cdot 10^{30}$	$0{\cdot}0314 \cdot 10^{60}$	0·035	0·965	0·12	0·26	0·009
III	1845 Å	$0{\cdot}125 \cdot 10^{15}$	$0{\cdot}922 \cdot 10^{30}$	$0{\cdot}0412 \cdot 10^{60}$	0·0485	0·952	0·108	0·246	0·012

[1]) Diese Umformung ist natürlich nur für Werte ν^2 zu benutzen, bei denen der Klammerausdruck wenig von Eins abweicht, also nicht im Absorptionsgebiet selbst, so dass sich diese Darstellung auf das Gebiet der Brechungsindices beschränkt, die infolge fehlender Absorption noch gut messbar sind. [2]) Für kristallisiertes *NaCl* ist das leider nicht möglich, da die Messung des Maximums der ersten Absorptionsstelle noch nicht erfolgt ist. Auch aus den Elektronenreflexionsversuchen von R. Hilsch (Z. Physik **77**, 427. 1932) ist das Maximum für den vorliegenden Zweck nicht zu erschliessen, weil Reflexionsminimum und Absorptionsmaximum nicht völlig zusammenfallen (vgl. ebendort *KCl*). [3]) Zeile II und III beziehen sich auf Spalte II und III der Tabelle 2. [4]) φ^* entspricht der Formel (1b) für $\delta_i = 0$ unter Beibehaltung aller anderen numerischen Werte.

Somit liefert unsere Diskussion für KCl das Resultat, dass in einer Entfernung von der Absorptionsstelle, in der die letzten ultravioletten Brechungsindices noch ermittelt werden konnten ($\nu = 1{\cdot}625 \cdot 10^{15}$), zwischen der Formel mit dem Dämpfungsglied und der vereinfachten eine Abweichung von etwa 1% besteht. Eine nähere Rechnung zeigt weiter, dass die durch die Dämpfung verursachte Abweichung vom Verlauf der vereinfachten Dispersionsformel erst bei $\lambda = 2100$ Å auf die Grösse von 1‰ herabsinkt.

Das bedeutet, dass die hohe Genauigkeit von 1‰ für die Wiedergabe der experimentellen Werte im ganzen beobachteten Spektralbereich, die Herzfeld und Wolf bei ihren Dispersionsformeln angestrebt haben, mit der vereinfachten Dispersionsformel nicht erreichbar ist. Die experimentellen Werte für $\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ sind eben im äussersten Ultraviolett durch die Dämpfung schon etwas modifiziert[1]), und zwar würden sich die φ-Werte mit der richtigen Eigenfrequenz bei Annahme der vereinfachten Dispersionsformel ($\delta_1 = 0$) grösser ergeben, als sie das Experiment liefert. Es ist leicht einzusehen, dass man umgekehrt aus experimentellen Daten ohne eine entsprechende Korrektur zu grosse Eigenfrequenzen und mit (10)[2]) entsprechend zu kleine λ_{max}-Werte extrapolieren muss, wie es die Tabelle 2 auch tatsächlich ergibt (vgl. die letzte Zeile).

Die Dispersion ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Im Gebiet der Messung ist der Verlauf von φ in Abhängigkeit von ν durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben. Diese Kurve ist strichpunktiert bis zum Absorptionsmaximum ohne Berücksichtigung der Dämpfung weitergeführt worden. Die punktierte Linie gibt entsprechend den Verlauf mit Dämpfung wieder. Eine Extrapolation der Dispersionskurve über die experimentellen Werte hinaus unter Benutzung des beobachteten Absorptionsmaximums (Punkt E: φ wird gleich Eins gesetzt. $\nu = \nu_{max}$), würde der Gültigkeit der vereinfachten Dispersionsformel bei sehr schmalem und starkem Absorptionsstreifen entsprechen, dürfte also praktisch auch im vorliegenden Falle einen mit

---

[1]) Daraus folgt, dass die Rechnungen von Herzfeld und Wolf nicht als Stütze ihrer Folgerungen bezüglich der ferneren Eigenfrequenzen und bezüglich der Gliederzahl der Dispersionsformeln angesehen werden können. [2]) Unter Berücksichtigung der auf S. 363 erörterten Lage des k-Maximums. Hier ist auch noch zu berücksichtigen, dass die Lage des Absorptionsmaximums nach Hilsch und Pohl loc. cit. **59**, 816 etwas von der Art der Herstellung der Kristallschichten abhängt.

den messbaren Brechungsindices nicht in Widerspruch stehenden Verlauf der vereinfachten Dispersionsformel darstellen, die für viele theoretische Schlüsse bequemer ist. Dabei muss man sich nur klar sein, dass bei der Extrapolation auf $\varphi = \infty$ etwas zu grosse[1]) Eigenfrequenzen gefunden würden.

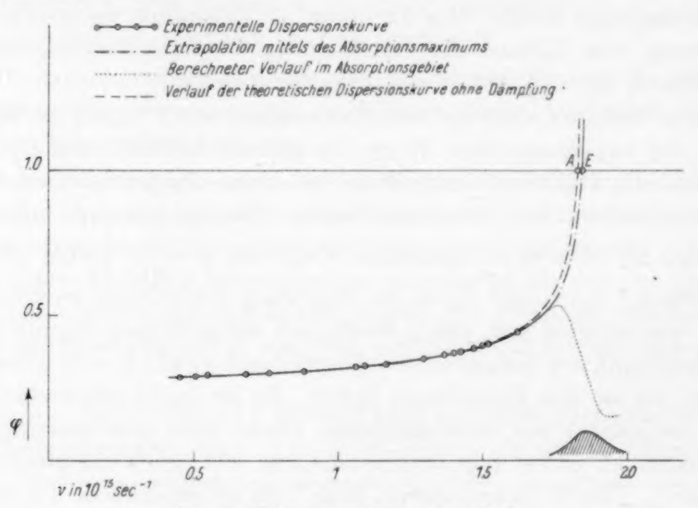


Fig. 2. Dispersionskurve des *KCl*.

Ohne an dieser Stelle zu erörtern, wie eine solche Extrapolation am bequemsten vorzunehmen wäre[2]), lässt sich aber schon folgendes sagen:

Wollte man die im Ultraviolett refraktionsvermindernd wirkenden Dämpfungseinflüsse ausschalten und die φ-Werte so berichtigen, dass sie der vereinfachten Formel entsprechen, so wäre der $\nu_{\max}$-Wert des beobachteten endlichen Absorptionsmaximums bei der Extrapolation nicht mehr zu brauchen, sondern es müsste die Unendlichkeitsstelle ($\delta_1 = 0$, $n = \infty$, $\varphi = 1$), also das A-Maximum (für $\delta_1 = 0$ wird $A = 2nk = \infty$) benutzt werden. Dessen Lage ist unabhängig von der Dämpfung und stellt den Grenzfall dar, in den die Absorption bei verschwindender Dämpfung übergeht.

Man hat also bei einer Extrapolation die Wahl, entweder nach dem oben zuerst angegebenen Verfahren weniger exakt vorzugehen,

---

[1]) $\nu_{\max}$ ist nach S. 363 etwa 1% grösser als ν_A. Die Eigenfrequenz wird also auch um etwa den gleichen Betrag grösser gefunden. [2]) Vgl. die folgende Arbeit.

dann darf man auch die letzten ultravioletten Brechungsindices zur Extrapolation benutzen, oder aber mit Anwendung von Korrekturen und Benutzung des A-Maximums die Eigenfrequenz ν_1 exakter zu extrapolieren. Das setzt aber die Kenntnis der Dämpfungskonstanten oder der Brechungsindices im Absorptionsgebiet voraus. Wie die Kurve in diesem Falle verläuft, zeigt der gestrichelte Teil in Fig. 2 an.

Diese Überlegungen im Verein mit den Zahlen der Tabelle 2 liefern zugleich einen Anhaltspunkt dafür, mit welcher Sicherheit man auch im Falle der anderen Alkalichloride, deren Absorptionskurven sich dem allgemeinen Charakter und der Breite nach nicht wesentlich von der des KCl unterscheiden[1]), aus Dispersionsmessungen im Ultraviolett die Dispersionskonstanten ermitteln und ihren Zusammenhang mit den Absorptionsdaten herstellen kann.

Die folgende Mitteilung wird sich mit dem Extrapolationsverfahren selbst befassen, und in weiteren Arbeiten werden die Folgerungen gezogen, die sich auf die Frage der Abweichungen von der Additivität der Ionenrefraktionen beziehen.

---

[1]) Soweit es sich um Absorptionsstreifengruppen bei Bromiden und Jodiden handelt, sind natürlich noch andere Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Dazu wird in einer weiteren Arbeit Stellung genommen. Man muss sich dann mit der Wahl eines Schwerpunktes an Stelle der Maxima selbst begnügen (vgl. auch G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 363. 1929).

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Ein neues Verfahren zur Darstellung des Dispersionsverlaufs im Sichtbaren und Ultravioletten.

7. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen[1]).

Von

Peter Wulff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 3. 33.)

Es wird ein neues graphisches und rechnerisches Verfahren zur Darstellung des Dispersionsverlaufs angegeben. Das graphische Verfahren besteht darin, dass man den reziproken Wert der Molrefraktion gegen das Frequenzquadrat aufträgt. Dabei lassen sich unter Berücksichtigung der in der vorhergehenden Arbeit erörterten Gesichtspunkte auch die Absorptionsdaten verwenden. Das hier entwickelte Rechenverfahren gestattet, die Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten einer zweigliedrigen Dispersionsformel zu berechnen. Diese Werte werden durch das graphische Verfahren anschaulich dargestellt. Die Rechnung wird am KCl als typischem Vertreter der Alkalichloride und anderen Alkalihalogenide durchgeführt.

A. Einleitung.

In der vorhergehenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Dämpfung auf die ultravioletten Dispersionswerte im Falle des als Beispiel eines Alkalihalogenids behandelten KCl zwar klein ist, dass aber Dispersionsformeln, welche die Dämpfung vernachlässigen, den Dispersionsverlauf im ferneren Ultraviolett nicht besser als auf 1 % des φ-Wertes wiedergeben können.

Es erhebt sich daher von neuem die Frage, wie und mit welcher Genauigkeit man auf Grund des experimentell bekannten Verlaufs der Dispersion zur Ermittlung der Konstanten der Dispersionsformel kommen kann, welche uns Aufschlüsse über den Zustand der chemischen Bestandteile der zu untersuchenden Stoffe geben können. Die klassische Dispersionstheorie liefert uns in den Grössen ν_i^2 und $c_i = \frac{e^2 N_i \cdot p_i}{3 m \pi}$ die Begriffe, auf die sich unser Interesse zunächst richten muss[2]). Es liefert ν_i auf Grund des EINSTEINschen Äquivalent-

[1]) Zugleich XXV. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen". Vgl. die Zusammenstellung der früheren Mitteilungen am Anfang der vorhergehenden Arbeit. [2]) Vgl. die Zeichenerklärung Abschn. A der vorhergehenden Arbeit sowie Abschn. B dieser Arbeit.

gesetzes eine energetische Aussage, in c_i ist eine statistische Wahrscheinlichkeit des betreffenden energetischen Vorgangs und ferner eine Aussage über die räumliche Konzentration der Atome mit den charakteristischen an dem energetischen Vorgang beteiligten Elektronenzuständen enthalten.

In früheren Arbeiten versuchten K. F. HERZFELD und K. L. WOLF[1]) unter Zugrundelegung plausibler Vorstellungen die Dispersion von kristallisierten Verbindungen durch Berücksichtigung aller sie aufbauenden Bestandteile darzustellen. Es ergaben sich dabei z. B. für die Alkalihalogenide dreigliedrige Dispersionsformeln, in denen dem Kation ein, dem Anion zwei Glieder der Dispersionsformel zugeteilt wurden. Doch zeigte ihre Rechnung bereits, dass man die Dispersion in dem gegenüber der Grösse der Konstanten ν_i nur kleinen untersuchten Spektralgebiet gleich gut wiedergeben kann, wenn man die dritte, im ferneren Ultraviolett liegende Eigenfrequenz um über 100 % variieren lässt (vgl. S. 44, 46, 47 loc. cit. und Fig. 2 dieser Arbeit). Die Werte der ersten Eigenfrequenz dagegen liessen sich innerhalb eines engen Schwankungsbereiches angeben.

Solche Berechnungen, zu denen sich zunächst mangels anderer Versuchsdaten fast nur die Alkalihalogenide eignen, sollten natürlich die Lage der ersten Eigenfrequenz und die Grösse der Übergangswahrscheinlichkeit mit mehr Sicherheit liefern, wenn man die Lage des ersten Absorptionsgebiets kennt und bei der numerischen Aufstellung der Formeln mitberücksichtigen kann. Das ist bei den Alkalihalogeniden dank der Ergebnisse der Arbeiten von R. HILSCH und R. W. POHL[2]) der Fall.

Im folgenden ist daher ein graphisches Extrapolationsverfahren, kombiniert mit einem elementaren Rechenverfahren ausgearbeitet worden, das uns erlaubt, die Ergebnisse der Dispersionsmessungen mit denen der Absorptionsmessungen in übersichtlicher Weise zu verbinden. Dabei sind dem Verfahren keine weiteren Annahmen zugrunde gelegt, als die Vorstellungen der klassischen Dispersionstheorie, die sich mittels der Faktoren p_i in quantenmechanische Prozesse umdeuten lassen[3]), wobei sich auf Grund der die Genauigkeit betreffenden

---

[1]) Ann. Physik (4) **78**, 35. 1925. **78**, 195. 1925. [2]) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57**, 145. 1929. **59**, 816. 1930. **64**, 606. 1930. [3]) R. LADENBURG, Z. Physik **4**, 451. 1921. R. LADENBURG und F. REICHE, Naturw. (BOHR-Heft) 11, 584. 1923.

Ergebnisse der vorhergehenden Arbeit die Schlussfolgerung ausschliesslich auf die erste Eigenfrequenz beschränkt.

Da für Verbindungen, wie z. B. das kristallisierte KCl, die Dispersionswerte im Ultraviolett durch eine vereinfachte, die Dämpfung vernachlässigende Dispersionsformel nur bei Vermehrung der Konstanten mit beliebiger Genauigkeit wiedergegeben werden können, ohne dass dadurch brauchbarere und neue physikalische Aussagen erhalten werden, lohnt es die Mühe nicht, in solchen Fällen eine Dispersionsformel mit mehr als zwei Gliedern aufzustellen. Mit einer zweigliedrigen Formel kann man erfahrungsgemäss schon eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erzielen, aber man darf in ihr Eigenfrequenz und Übergangswahrscheinlichkeit des zweiten, auf das fernere Ultraviolett bezüglichen Gliedes natürlich nicht einem bestimmten Bestandteil der Verbindung allein zuordnen und darf diese Konstanten nur mit grosser Vorsicht auf ihren physikalischen Sinn hin analysieren, während das für die Konstanten der ersten Eigenfrequenz möglich ist, wenn sich das dazu gehörende Absorptionsgebiet einem Bestandteil der untersuchten Verbindung eindeutig zuordnen lässt.

B. Das reziproke Darstellungsverfahren.

Die Dispersion eines Stoffes mit i Eigenfrequenzen wird auch im Sinne der Quantentheorie, wenn man von angeregten Zuständen absieht, durch eine i-gliedrige Formel mit nur positiven Gliedern vom Typus:

$$R = \frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = \frac{M}{d} \sum_i \frac{c_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \tag{1}$$

dargestellt. Darin bedeuten neben den schon am Anfang der vorhergehenden Arbeit erklärten Zeichen,

M = Molekular- bzw. Äquivalentgewicht,

d = Dichte,

$C_i = \left(\frac{M}{d}\right) c_i = \frac{N_L e^2}{3\pi m} \cdot p_i$.

Genau genommen, müsste Funktion (1) noch durch die Dämpfungsglieder ergänzt werden. Nach der vorhergehenden Arbeit wissen wir aber zum mindesten für Alkalihalogenide, deren Absorption derjenigen des KCl bezüglich der Form der Absorptionsstreifen entspricht, dass dadurch der Verlauf der Dispersionskurve in dem der Messung zugänglichen Gebiet nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Stellt man den Dispersionsverlauf nach (1) graphisch so dar, dass R in Abhängigkeit von ν^2 aufgetragen ist, so resultiert eine Kurve, die man als Superposition von i Hyperbeln mit rechtwinkligen Asymptoten auffassen kann, wobei jede Partialhyperbel einen Partialbruch der Summe $\sum^i$ entspricht. Eine solche Darstellung hat zwar den Vorteil, die Dispersionsfunktion an sich übersichtlich wiederzugeben, verlegt aber das Gebiet in der Umgebung der Eigenfrequenzen, wo R unendlich wird, aus dem praktisch zu übersehenden Bereich der Zeichnung heraus.

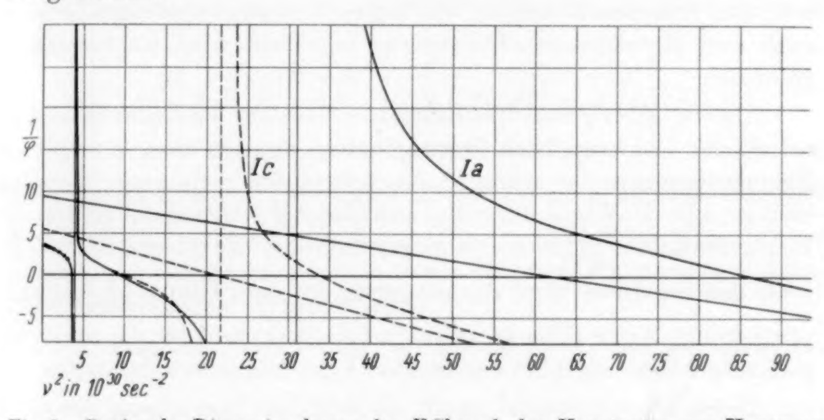


Fig. 1. Reziproke Dispersionskurve des KCl nach den Konstanten von HERZFELD und WOLF.

Gegenüber diesem Verfahren hat sich wegen einer Reihe von Vorteilen die Auftragung der reziproken Molrefraktion $\frac{1}{R}$ gegen ν^2 als äusserst wertvoll erwiesen. Es zeigt sich, dass eine dreigliedrige Dispersionsformel in einer solchen graphischen Darstellung eine Kurve der Form Fig. 1 ergibt. Der ausgezogene Teil dieser Kurve entspricht der Formel (Ia) für KCl in der Arbeit von HERZFELD und WOLF[1]), der gestrichelte Teil der anderen Formel (Ic) für KCl, durch welche auf Grund der rechnerischen Extrapolation dieser Autoren der in Fig, 1 durch Punkte markierte experimentelle Verlauf innerhalb des kleinen untersuchten Spektralgebiets ebensogut wiedergegeben[2]) wird.

---

[1]) HERZFELD und WOLF, loc. cit., S. 44. [2]) Diese Darstellung zeigt natürlich aufs Anschaulichste, wie wenig man über alle die Dispersion bestimmenden, im fernen Ultraviolett jenseits des ersten Absorptionsgebiets gelegenen Energiestufen aussagen kann, wenn allein die Brechungsindices bis zum Beginn der ersten

Eine zweigliedrige Dispersionsformel liefert eine Hyperbel, eine eingliedrige eine Gerade, welche der gemeinsamen schrägen Asymptote der reziproken zweigliedrigen wie dreigliedrigen Dispersionsformel entspricht. In einer solchen reziproken Darstellung werden die R-Werte, die für $\nu = \nu_i$ ins Unendliche wachsen, ersetzt durch Werte $\frac{1}{R}$, die in diesem Falle den Wert Null annehmen, damit aber wieder ins Gebiet der Zeichnung kommen. Diese Werte sind zwar physikalisch nicht mehr realisierbar, weil für sie der Brechungsindex nicht mehr reell ist, beanspruchen aber, wie sogleich erörtert und in Abschn. C auch vom physikalischen Standpunkt begründet wird, ein besonderes Interesse.

Als ein bemerkenswertes Resultat[1]), das dem folgenden Beweis zu entnehmen ist, kann noch hervorgehoben werden, dass die negative Neigungstangente der schrägen Asymptote den reziproken Wert der Summe aller C_i-Werte darstellt, während die Neigungstangenten der Dispersionskurve in ihren Schnittpunkten mit der Abszissenachse jeweils den negativen Wert der einzelnen mit dem Faktor $\frac{N_L \cdot e^2}{3\pi m}$ multiplizierten p_i-Werte (Übergangswahrscheinlichkeiten) für die durch die genannten Schnittpunkte bestimmten Eigenfrequenzen darstellen.

Dieser letzte Umstand macht die reziproke Darstellung besonders wertvoll, weil man, um die Dispersionskurve bis zur Eigenfrequenz zu verlängern, nicht eine bis ins Unendliche gehende, sondern nur eine relativ kurze Extrapolation bis zur Abszissenachse auszuführen hat und dann überdies noch aus der Figur selbst die Übergangswahrscheinlichkeit ablesen kann.

Beweis:

(1) Wenn $R = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ die allgemeine Form der Dispersionskurve darstellt, so wird darin substituiert:

$$R = \frac{1}{Y}; \quad \nu^2 = x; \quad \nu_i^2 = a_i.$$

ultravioletten Absorption, ohne das Absorptionsmaximum, bekannt sind, da, wie in der vorhergehenden Arbeit (vgl. S. 365) erörtert, durch die Vernachlässigung der Dämpfung die rechnerische Genauigkeit bei der Wiedergabe der Dispersions- und Extrapolationsformeln auf 1% beschränkt wird.

[1]) Wertvoll im Hinblick auf die Frage der Anwendung des f-Summensatzes von W. Kuhn, sowie W. Thomas und F. Reiche.

Das liefert für:

$$i=1 \quad Y=\frac{a-x}{C} \text{ (Gerade)} \tag{2}$$

$$i=2 \quad Y=\frac{(a_1-x)(a_2-x)}{a_1C_2+a_2C_1-x(C_1+C_2)} \text{ (Hyperbel)} \tag{3}$$

$$i=3 \quad Y=\frac{(a_1-x)(a_2-x)(a_3-x)}{C_1a_2a_3+C_2a_3a_1+C_3a_1a_2-x[C_1(a_2+a_3)+C_2(a_3+a_1)+C_3(a_1+a_2)]+x^2(C_1+C_2+C_3)} \tag{4}$$

(2) stellt eine Gerade mit der Neigung $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{C}$ dar.

(3) kann durch Ausführung der Division entwickelt werden und liefert:

$$Y=-\frac{x}{C_1+C_2}+\frac{C_1a_1+C_2a_2}{(C_1+C_2)^2}+\frac{C_1C_2(a_1-a_2)^2}{(C_1+C_2)^2\cdot[x(C_1+C_2)-a_1C_2-a_2C_1]}. \tag{3a}$$

Hierin stellt die Summe der ersten zwei Terme eine Gerade mit der Neigung $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{C_1+C_2}$ dar. Dieser Geraden superponiert sich die durch den dritten Term dargestellte rechtwinklige Hyperbel, so dass also die Gerade zur Asymptote der die ganze Funktion darstellenden schiefwinkligen Hyperbel wird.

Differentiation von (3) an den Stellen $x=a_1$ und $x=a_2$ liefert:

$$Y'_{(a_1)}=-\frac{(a_2^2-2a_1a_2+a_1^2)C_1}{(a_2-a_1)^2\cdot C_1^2}=-\frac{1}{C_1} \quad Y'_{(a_2)}=-\frac{1}{C_2}. \tag{3b}$$

Ganz entsprechend ergibt sich aus (4) die Neigung der Asymptote:

$$\operatorname{tg}\alpha=-\frac{1}{C_1+C_2+C_3}, \tag{4a}$$

und nach Differentiation die Ableitung an den Stellen $x=a_i$:

$$Y'_{(a_i)}=\frac{1}{C_i}. \tag{4b}$$

Die Gleichung (4) stellt sich bei der Ausführung der Division und anschliessender Partialbruchzerlegung als eine durch Superposition einer Geraden G und zweier rechtwinkliger Hyperbeln H_1 und H_2 entstehende Kurve K dar (vgl. Fig. 2).

Eine Extrapolation der experimentellen Dispersionsdaten mit Hilfe des reziproken Darstellungsverfahrens durch geradlinige Verlängerung in Richtung $\nu^2=0$ liefert im Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die reziproke Molrefraktion für $\lambda=\infty$. Eine geradlinige Extrapolation ist hier erlaubt, weil die reziproke Dispersionskurve

im Gebiet kleiner ν^2 (sichtbares Gebiet) meist schon geradlinig verläuft[1]).

Über die Extrapolation in Richtung grösserer ν^2 ist einiges Grundsätzliche vorauszuschicken. Es wurde früher im Falle des KCl gezeigt, und ist damit wegen der Gleichartigkeit der Absorptionskurven (insbesondere relative Form und Breite) für die anderen Alkalichloride wahrscheinlich gemacht, dass man bei einer solchen Extrapolation die Dämpfung im Gebiet der ersten ultravioletten Eigenfrequenz vernachlässigen kann und die reziproke Dispersionskurve durch den Punkt des Diagramms führen kann, wo $\frac{1}{\varphi} = 1, \frac{1}{R} = \frac{d}{M}, \nu^2 = \nu^2_{\max}$ ist. Dieser Punkt ist im Falle eines gewöhnlichen Diagramms, wo R gegen ν

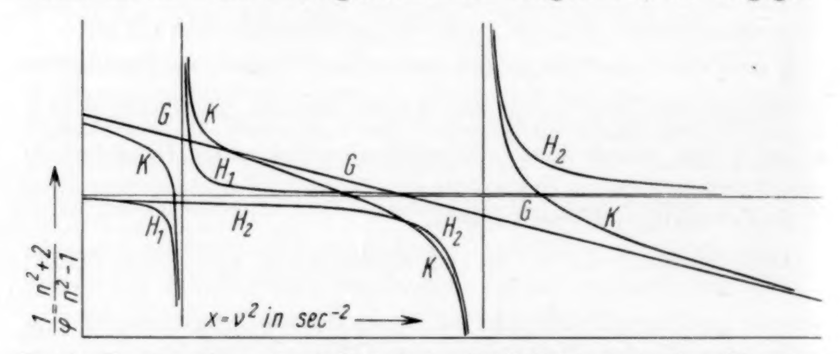


Fig. 2. Zusammenhang der vollständigen dreigliedrigen reziproken Dispersionsfunktion K mit ihren Partialhyperbeln H_1 und H_2.

oder ν^2 aufgetragen ist und man immer noch von ihm aus bis ins Unendliche zu extrapolieren hätte, praktisch wertlos, und gewinnt für die Extrapolation der Eigenfrequenz erst im reziproken Darstellungsverfahren die rechte Bedeutung. Einerseits ist die Extrapolation mit Hilfe dieses Punktes überhaupt erst richtig durchzuführen, andererseits bleibt aber nur noch ein kurzes Stück bis zur Eigenfrequenz für die Extrapolation übrig (vgl. den Punkt E in Fig. 3).

Die Ausführung der Extrapolation ist nun, soweit es die Lage der Eigenfrequenz auf der Abszissenachse betrifft, wegen des hyper-

---

[1]) Der Einfluss der ultraroten Eigenschwingungen wirkt sich erst in unmittelbarer Nähe der Ordinatenachse aus, wo die Dispersionskurve steil nach oben abbiegt. Für unsere Problemstellung ist dieser Zweig der Dispersionskurve ohne Interesse, sofern wir uns überzeugen, dass die ultraroten Eigenschwingungen tatsächlich auf die Dispersionswerte im Sichtbaren ohne Einfluss sind.

bolischen Charakters der Dispersionskurven [Beschränkung auf die zweigliedrige Formel (3)][1]) und des mithin qualitativ leicht abzuschätzenden Verlaufs nur mehr mit kleinen Unsicherheiten behaftet.

Es zeigt sich nun, dass man die Richtigkeit einer auf solche Weise graphisch ermittelten Eigenfrequenz durch eine elementare Rechnung nachprüfen kann.

C. Rechnerische Kontrolle der Extrapolationen.

In Abschn. A zogen wir die Folgerung, dass die experimentellen Daten die Aufstellung einer Dispersionsformel mit mehr als zwei Gliedern kaum rechtfertigen können.

Dementsprechend wollen wir die experimentellen Werte durch eine zweigliedrige Dispersionsformel wiederzugeben versuchen. Zu den experimentellen Daten nehmen wir noch den mit grosser Sicherheit durch eine geradlinige Extrapolation zu findenden Wert $R = \frac{1}{Y}$ für $x = 0$ hinzu, sowie den vorläufig graphisch extrapolierten Wert $a_1 = \nu_1^2$, den wir durch die Rechnung schärfer prüfen wollen.

Gleichung (3) wird noch durch die Substitutionen

$$y = Y\frac{M}{d} \quad (5) \quad \text{sowie} \quad c = C\frac{d}{M}$$

vereinfacht und liefert die folgenden Beziehungen für unendliche Wellenlänge:

$$x = 0\,,\; y = y_0;\quad y_0 = \frac{a_1 \cdot a_2}{(a_1 c_2 + a_2 c_1)}, \tag{6}$$

ferner an der Stelle des Absorptionsmaximums unter Zugrundelegung der Schlussfolgerungen der vorhergehenden Arbeit (vgl. S. 366):

$$x = \nu_{\max}^2 = \bar{x},\;\; y = 1;\;\; (a_1 - \bar{x})(a_2 - \bar{x}) = a_1 c_2 + a_2 c_1 - \bar{x}(c_1 + c_2). \tag{7}$$

[1]) Besondere Verhältnisse liegen bei den kristallisierten Alkalibromiden und Jodiden vor, welche an Stelle eines einzelnen Absorptionsstreifens Absorptionsstreifengruppen besitzen. Wenn man die aus experimentellen Brechungsindices gewonnenen $\frac{1}{R}$-Werte in einem solchen Falle hyperbolisch extrapoliert, so schneidet die reziproke Dispersionskurve, wie leicht einzusehen ist (weil die Krümmung der ersten, zweiten und der weiteren rechtwinkligen Partialhyperbeln in einer Kurve zusammengefasst wird), die Gerade $\frac{1}{R} = \frac{d}{M}$ nicht im $\nu_{\max}^2$-Wert des ersten Absorptionsmaximums, sondern in einem Schnittpunkt mit derselben, der zwischen dem ersten und den weiteren Absorptionsmaximis liegt. Diesen Schnittpunkt kann man dann als Schwerpunkt der ganzen Gruppe beieinander liegender Absorptionsstreifen ansehen.

Diese beiden Gleichungen (6) und (7) kombiniert mit (3), wenn man in (3) für x und y ein zugeordnetes Wertepaar aus der Beobachtung einsetzt, stellen ein Gleichungssystem für die Unbekannten a_1, a_2, c_1, c_2 dar.

Führt man die Berechnung von a_2, c_1, c_2 zweimal mit zwei verschiedenen, nahe beieinander liegenden a_1-Werten, die beide mit der graphischen Extrapolation verträglich zu sein scheinen, aus, so erhält man zwei etwas verschiedene Dispersionsformeln, die den experimentellen Verlauf der Dispersionskurve mehr oder weniger gut wiedergeben. Nach Vergleich mit den experimentellen Werten[1]) kann man durch Interpolation einen dritten a_1-Wert sofort derart scharf bestimmen, dass man mit den zum dritten Male neu berechneten Konstanten a_2, c_1, c_2 den Dispersionsverlauf bis auf wenige Promille genau anzugeben in der Lage ist.

Da sich c_1 linear durch eine rationale Gleichung nach a_1 ausdrücken lässt, folgen die Werte für a_2 und c_2 dann sehr einfach:

$$c_1 = \frac{(a_1^3 - a_1^2(\bar{x} + x) + a_1 \bar{x} x)(\bar{x} y - x + x y_0 - \bar{x} y_0)}{a_1^2 y(\bar{x} - x) + a_1^2 y_0 (x y - \bar{x}) - 2 a_1 \bar{x} x y_0 (y - 1) + \bar{x} x y_0 (\bar{x} y - x)} \tag{8}$$

$$a_2 = \frac{a_1 (a_1 - \bar{x} - c_1) \bar{x} y_0}{\bar{x}(a_1 - c_1 y_0) - a_1 (a_1 + \bar{x} y_0 - a_1 y_0)} \tag{9}$$

$$c_2 = \frac{(a_1 - c_1 y_0)(a_1 - \bar{x} - c_1) \cdot \bar{x}}{\bar{x}(a_1 - c_1 y_0) - a_1 (a_1 + \bar{x} y_0 - a_1 y_0)}. \tag{10}$$

Mit diesen Formeln ist das in Abschn. E gewählte Beispiel numerisch berechnet worden.

D. Die physikalische Bedeutung der nach dem reziproken Darstellungsverfahren gewonnenen Werte.

Die im letzten Abschnitt entwickelte Darstellungsmethode gibt wegen der Vernachlässigung der Dämpfungsglieder in der Dispersionsformel (1) die Dispersion um so weniger den wirklichen Verhältnissen entsprechend wieder, je mehr man sich dem Absorptionsstreifen nähert. Da aber die Abweichungen der vereinfachten Dispersionsfunktion von der die Dämpfung enthaltenden in dem Gebiet, wo sich die Brechungsindices noch messen lassen, praktisch noch nicht sehr in Erscheinung treten, empfiehlt es sich, bei der so viel übersichtlicheren vereinfachten Formel zu bleiben, um so mehr, als früher[2]) gezeigt wurde,

---

[1]) Dazu genügt die Prüfung eines nicht in die Rechnung hineingesteckten Wertepaares der reziproken Dispersionskurve. [2]) Vgl. die vorhergehende Arbeit, S. 366.

dass man das Wertepaar $\left(\frac{1}{R} = \frac{d}{M};\ \nu^2 = \nu_{max}^2\right)$ tatsächlich als einen nahezu auf der gefundenen Dispersionskurve liegenden Punkt zur Extrapolation benutzen darf. Soweit es sich bei der Extrapolation im wesentlichen um die Gewinnung von Werten handelt, die beim Vergleich analoger Stoffe verwendet werden, wird man es in Kauf nehmen können, dass durch die Dämpfungseinflüsse, sowohl die letzten ultravioletten Dispersionswerte, als auch das Absorptionsmaximum gegenüber dem Maximum der Funktion $2nk$, welches nur bei verschwindender Dämpfung mit dem k-Maximum zusammenfällt, in gleichem Sinne verschoben sind. Das wirkt sich in der reziproken Darstellung so aus, dass die Hyperbel erst bei etwas grösseren Werten von x nach unten abbiegt und auch ihr Schnittpunkt mit der Abszissenachse weiter nach rechts fällt, als es ohne Dämpfung der Fall sein würde. Benutzt man also das beobachtete Absorptionsmaximum bei $\bar{x}$, wie das in unseren Formeln (8), (9) und (10) zur Berechnung der Dispersionskurve geschieht, so kommt in die Betrachtung die in der vorhergehenden Arbeit (S. 366) erörterte Ungenauigkeit hinein, die man nicht umgehen kann, solange die Brechungsindices im Absorptionsgebiet selbst nicht gemessen sind.

Wir können aber auf Grund der vorhergehenden Arbeit den Fehler, der in das extrapolierte Eigenfrequenzquadrat eingeht, auch quantitativ abschätzen. Er beträgt bei KCl höchstens 2%[1]) und dürfte wegen der auf S. 374 schon hervorgehobenen Gleichartigkeit der Verhältnisse auch für die anderen Alkalichloride von derselben Grössenordnung sein, so dass uns die extrapolierten Eigenfrequenzen und Übergangswahrscheinlichkeiten tatsächlich die Möglichkeit zu vergleichenden Betrachtungen bieten.

Dieses Ergebnis ist besonders hervorzuheben, denn nur in den ν_i-Werten kann man charakteristische Eigenschaften der im Kristallgitter eingebauten deformierten Ionen erblicken, während die ν_{max}-Werte auch noch durch die Dichte der betreffenden Verbindung beeinflusst sind[2]). In entsprechender Weise ist die Dichte übrigens auch in c_i enthalten, weil c_i von der Teilchenzahl pro Kubikzentimeter N_i abhängt. Erst durch Multiplikation mit $\frac{M}{d} = \frac{N_L}{N_i}$ kommt man zu den C_i-Werten, die allein zu Vergleichen betreffend Ioneneigenschaften herangezogen werden dürfen.

1) Entsprechend dem Unterschied der ν_A^2- und ν_{max}^2-Werte relativ zur absoluten Grösse von ν_{max}^2. 2) Vgl. die vorhergehende Arbeit, S. 359.

Was nun die Genauigkeit der Wiedergabe des Dispersionsverlaufs durch die rechnerisch ermittelten Konstanten betrifft, so ist für diese ein wesentlich kleinerer Fehler anzunehmen als der systematische, der in dem die Dämpfung vernachlässigenden Rechenverfahren enthalten ist. Die Genauigkeit steht der von HERZFELD und WOLF erreichten natürlich etwas nach (vgl. Tabelle 1, S. 379), da die Formel nur vier statt sechs Konstanten besitzt.

E. Die Extrapolation und Berechnung der Dispersionskurve des Kaliumchlorids.

Die Dispersion des KCl ist bekannt auf Grund der Messungen von F. F. MARTENS u. a. Die Daten sind, auf φ umgerechnet, bei HERZ-

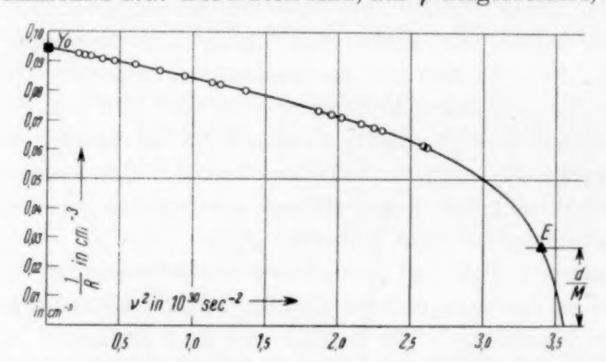


Fig. 3. Reziproke Dispersionskurve des KCl (eigene Berechnung).

FELD und WOLF (loc. cit.) zusammengestellt. In Fig. 3 sind die $Y = \frac{1}{R}$-Werte nach dem reziproken Darstellungsverfahren aufgetragen. In dieser Figur ist der Abszissenwert des Punktes E gleich $\nu^2_{\max}$ und sein Ordinatenwert gleich $\frac{d}{M}$ der molaren Konzentration.

Wie die Fig. 3 zeigt, liefert die lineare Extrapolation in Richtung $\nu^2 = 0$ den Wert $Y_0 = 0{\cdot}950$; das ergibt bei einem Molvolumen von $37{\cdot}49\ \mathrm{cm}^3$ $y_0 = 3{\cdot}56$. Für $\nu^2_{\max}$ findet man nach den Angaben von HILSCH und POHL $\bar{x} = 3{\cdot}405 \cdot 10^{30}$. Zur Berechnung wurde das Wertepaar x und y bei $\lambda = 1854$ Å benutzt:

$$x = 2{\cdot}6183 \cdot 10^{30};\ y = 2{\cdot}2832.$$

Die erste graphische Extrapolation ergab für a_1 Werte im Bereich von $3{\cdot}53$ bis $3{\cdot}56 \cdot 10^{30}$. Mit dem Wert $a_1 = 3{\cdot}53 \cdot 10^{30}$ weichen

die berechneten von den beobachteten Dispersionswerten maximal etwa 1% ab[1]).

Die Berechnung nach den Formeln (8), (9) und (10) liefert mit vorstehenden a_1-Werten Werte für c_1, c_2, a_2, die bei der Kontrolle des φ-Wertes für $\lambda = 2000$ Å eine noch zu grosse Abweichung vom experimentellen Wert zeigen. Durch Proportionsbildung zwischen den a_1-Werten und den berechneten bzw. beobachteten φ-Werten wurde dann ein besserer Wert $a_1 = 3{\cdot}562$ ermittelt und mit diesem die Konstanten c_1, c_2, a_2 endgültig berechnet.

Es ergibt sich die Dispersionsformel zu:

$$\varphi = \frac{0{\cdot}0992928}{3{\cdot}5620 - x} + \frac{2{\cdot}764735}{10{\cdot}926799 - x} \tag{11}$$

Tabelle 1. **Berechnete und beobachtete Dispersionsdaten des Kaliumchlorids.**

λ in Å	φ_{beob}	φ_{ber} nach (11)	$\varphi_{ber} - \varphi_{beob}$ $\cdot 10^5$	$(\varphi_{ber} - \varphi_{beob}) \cdot 10^5$ nach Formel (Ic) v. HERZFELD und WOLF
1854	0·43800	0·43798	− 2	0
1862	0·43469	0·43460	− 9	− 1
1977	0·39962	0·39959	− 3	− 27
2000	0·39439	0·39432	− 7	− 23
2044	0·38570	0·38575	− 5	− 18
2110	0·37475	0·37496	− 21	− 9
2144	0·36997	0·37000	+ 3	− 6
2194	0·36358	0·36385	+ 27	+ 5
2312	0·35744	0·35181	+ 37	+ 4
2573	0·33336	0·33418	+ 82	+ 18
2748	0·32516	0·32592	+ 76	+ 30
2816	0·32254	0·32326	+ 72	+ 31
3082	0·31438	0·31503	+ 65	+ 28
3403	0·30753	0·30804	+ 51	+ 19
3944	0·30014	0·30045	+ 31	+ 10
4415	0·29601	0·29622	+ 39	+ 5
4861	0·29329	0·29337	+ 8	+ 2
5461	0·29067	0·29067	± 0	− 7
5893	0·28930	0·28923	− 7	− 9
6438	0·28795	0·28783	− 2	− 11
6563	0·28771	0·28781	+ 10	− 12
	Mittl. Abweichungen vom Mittel:		± 27	± 13

Wie Tabelle 1 zeigt, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten im Mittel nur halb so gut, wie für die nach Formel (Ic)

[1]) Das lässt sich in der Fig. 3 nicht einzeichnen, weil die Abweichungen von der richtigen Kurve zu klein sind.

von HERZFELD und WOLF berechneten Werte, doch reicht die Genauigkeit, wie sogleich gezeigt wird, für Schlüsse, betreffend die Übergangswahrscheinlichkeit aus[1]).

Wenn wir an Stelle von $a_1 = 3{\cdot}560$ mit dem dazu gehörenden Wert $c_1 = 0{\cdot}097714$, $a_1 = 3{\cdot}562$ setzen, was dem Wert $c_1 = 0{\cdot}099290$ entspricht, so ändert sich c_1 um 2·2%, während die Differenz für a_1 nur 0·055% ausmacht. Die Extrapolation der c_1-Werte ist also bei festliegendem x gegen die Änderungen im a_1-Wert sehr empfindlich. Man wird daher, wenn die Extrapolation der Eigenfrequenz (wieder von dem auf S. 377 diskutierten Fehler von 2% abgesehen[1])) wie aus den numerischen Werten hervorgeht, auf 0·1% genau ist, für die c_1-Werte eine Genauigkeit von 5% zu erwarten haben. Diese genügt aber bereits für wertvolle Schlüsse, die in einer späteren Arbeit über die Zusammenhänge von Refraktions- und Absorptionsdaten der Alkalihalogenide gezogen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein graphisches Verfahren zur Darstellung der Dispersion angegeben, bei welchem die reziproke Molrefraktion $\frac{1}{R}$ gegen ν^2 aufgetragen wird. Dieses Verfahren wird benutzt, um die ersten ultravioletten Absorptionsstreifen der Anionen in kristallisierten Salzen mit den Dispersionskurven zu verknüpfen. Dabei werden die Eigenfrequenzen der ungekoppelten Ionen durch graphische Extrapolation gewonnen. Die Darstellung gestattet ferner, die Grösse des der Übergangswahrscheinlichkeit proportionalen Zählers im ersten Glied der Dispersionsformel aus dem Winkel abzuschätzen, unter dem die reziproke Dispersionskurve die Abszisse schneidet.

2. Es wird ein elementares Rechenverfahren entwickelt, welches erlaubt, diese extrapolierten Eigenfrequenzen nachzuprüfen und die vier Dispersionskonstanten des zweigliedrigen Dispersionsausdrucks, der nur bezüglich des ersten Absorptionsgebietes physikalisch etwas aussagen kann, zu berechnen. Es ergibt sich, dass man die erste Eigenfrequenz, von einem durch die Vernachlässigung der Dämpfung

[1]) Wenn man sich nicht mit der Genauigkeit des hier angewendeten Extrapolationsverfahrens begnügt, welches zur Extrapolation die Lage des Maximums von k benutzt (vgl. vorhergehende Arbeit, S. 365), sondern das bei ν_A liegende Maximum von $2nk$ verwendet, ist natürlich $x = \nu_A^2$ zu setzen. Und damit fällt a_1 um 1 bis 2% kleiner aus. Zugleich verkleinert sich auch c_1 etwas.

bedingten und früher[1]) bereits diskutierten systematischen Fehler abgesehen, auf etwa 1 °/₀₀ und die dazu gehörende Übergangswahrscheinlichkeit auf etwa 5 % genau bestimmen kann.

3. Nach diesem Verfahren wird die Dispersion des *KCl* berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen, wobei sich Abweichungen von maximal 2·5 °/₀₀ in den Molrefraktionswerten ergeben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. K. Fajans für das fördernde Interesse, das er meinen Arbeiten entgegengebracht hat, herzlich zu danken.

Herrn Prof. Dr. K. F. Herzfeld in Baltimore statte ich für wertvolle Kritik ebenfalls meinen besten Dank ab.

---

[1]) Vgl. die vorhergehende Arbeit, S. 366.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Beitrag zur Aufklärung der thermischen Zersetzung von Zinkcarbonat und Zinkoxalat durch Sorptionsmessungen mit Farbstofflösungen und Methanoldampf.

(Aktive Oxyde. 65. Mitteilung[1]).)

Von

Alexander Meller und **Gustav F. Hüttig.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 33.)

1. Die schon früher mitgeteilten Beobachtungen über die Kinetik des thermischen Zerfalls von Zinkcarbonat und Zinkoxalat führten zu der Vorstellung, dass die Zersetzung zunächst die Kristalloberflächen erfasst und von da aus mit gleichförmiger Geschwindigkeit gegen die Kristallmitten fortschreitet. Durch Feststellung der sorptiven Eigenschaften von verschieden weitgehend zersetztem Zinkcarbonat und Zinkoxalat gegenüber wässerigen Farbstofflösungen und Methanoldampf soll diese Vorstellung geprüft werden. 2. Die wässerigen Lösungen von Kongorot, Bordeauxrot R, Eosin und Methylenblau zeigen gegenüber unversehrtem Zinkcarbonat ein ganz anderes Verhalten, als gegenüber den Zersetzungsprodukten. Diese hingegen verhalten sich unabhängig von dem Grad des Abbaues untereinander gleich. Die von den Farbstofflösungen erfassbare Oberfläche ändert ihre Eigenschaften nicht mehr, sobald der Kohlendioxydgehalt des Bodenkörpers etwa unter die Zusammensetzung $ZnO \cdot 0{\cdot}9\ CO_2$ gesunken ist. 3. Die Sorptionsisothermen (20° C, Figur) von Methanoldampf zeigen im Bodenkörper ein um so grösseres Porenvolumen an, je weiter der thermische Zerfall fortgeschritten ist. Bei gleichem Zersetzungsgrad ist das Porenvolumen des Systems $ZnCO_3$—ZnO kleiner, als dasjenige des Systems ZnC_2O_4—ZnO. Die Entfernung der letzten vergasbaren Bestandteile führt wieder zu einer Schrumpfung des Porenraumes. 4. Die Anordnung für die Sorptionsmessung mit Methanoldampf wird beschrieben (Figur).

1. Fragestellung.

Wir haben vor kurzer Zeit über Messungen der Zerfallsgeschwindigkeiten von Zinkcarbonat[2]) und Zinkoxalat[3]) in Zinkoxyd und Kohlendioxyd bzw. Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd berichtet. Aus den im Vakuum bei konstanten Temperaturen ausgeführten Ver-

[1]) 64. Mitteilung: H. Kittel und G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch., derzeit im Druck. 59. Mitteilung: H. Kittel und G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. **210**, 26. 1933. [2]) 54. Mitteilung: G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 1. 1932. [3]) 57. Mitteilung: G. F. Hüttig und E. Lehmann, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 420. 1932. Daselbst soll es auf S. 425 statt $k = e^{-\frac{31\,940}{(1{\cdot}985\,T + 16{\cdot}93)}}$ richtig heissen: $k = e^{\left(-\frac{31\,940}{1{\cdot}985\,T}\right) + 16{\cdot}93}$.

suchsreihen ergab sich die Vorstellung, dass die Zersetzung zunächst die Kristalloberflächen erfasst und von da aus mit gleichförmiger Geschwindigkeit gegen die Kristallmitten fortschreitet. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten auch S. ROGINSKY und E. SCHULZ[1]) in bezug auf den thermischen Zerfall des Kaliumpermanganats, und verwandte Vorstellungen sind bei R. S. BRADLEY, J. COLVIN und J. HUME[2]) auf Grund von Untersuchungen über die Zerfallsgeschwindigkeiten von $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ und $KHC_2O_4 \cdot 0{\cdot}5H_2O$ entstanden. Demnach müsste z. B. ein Zinkcarbonatkristall kurze Zeit nach dem Beginn des thermischen Zerfalls (etwa nach Beendigung der „Induktionszeit“[3])) von einer dünnen Zinkoxydschicht vollständig umgeben sein, von welcher aus dann die weitere Umwandlung von Zinkcarbonat in Zinkoxyd allmählich gegen das Innere des Kristalls fortschreitet. Solche Agenzien, welche nur auf die schon im unzersetzten Kristall vorhandenen Kristalloberflächen ansprechen, ohne in die durch die fortschreitende Zersetzung entstandenen feinen Poren tiefer einzudringen, können auch bei fortschreitendem Zerfall des Zinkcarbonats keine Veränderungen in den Eigenschaften des Bodenkörpers anzeigen, sobald dieser mit der Zinkoxydschicht vollständig überzogen ist. Die Beobachtungen von G. F. HÜTTIG und W. NEUSCHUL[4]), denen zufolge sich die Zersetzungsprodukte eines basischen Zinkcarbonats als Sorbentien gegenüber wässerigen Farbstofflösungen unabhängig von dem Grad der Zersetzung untereinander gleich verhalten, lassen vermuten, dass hier ein solches Agens vorliegt. Im nachfolgenden wird über die Eigenschaften zahlenmässig berichtet, welche gepulvertes Zinkcarbonat bzw. Zinkoxalat und deren thermische Zersetzungsprodukte als Sorbentien gegenüber Farbstofflösungen besitzen. — Ein völlig anderes Verhalten kann von denjenigen Stoffen erwartet werden, welche die Fähigkeit

[1]) S. ROGINSKY und E. SCHULZ, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 21. 1928. Vgl. auch die dort zitierten Arbeiten von ASKENASY und SOLBERG, HOLLUTA, HINSHELWOOD und BOWEN, MOLES und CRESPI, LEWIS, SIEVERTS, MACDONALD und HINSHELWOOD, KOHLSCHÜTTER, FRENKEL, TAMMANN, ADHIKARI und FEHLMANN, LE BLANC und SACHSE, HEDVALL, PISSARJEWSKY, ROGINSKY und Mitarbeiter, FAJANS u. a. Ferner S. ROGINSKY und E. SCHULZ, J. Chim. Ukraine, Wiss. Teil **3**, 177. 1928. S. ROGINSKY, L. SAPOGENIKOW und N. KUTSCHERENKO, Ukrain. chem. J. **4**, 99. 1929. S. ROGINSKY und L. ROSENKEWITSCH, Nature **125**, 347. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930. **15**, 103. 1932. [2]) R. S. BRADLEY, J. COLVIN und J. HUME, Pr. Roy. Soc. (A) **137**, 531. 1932. [3]) Vgl. HÜTTIG, MELLER und LEHMANN, loc. cit., S. 9. [4]) 42. Mitteilung: G. F. HÜTTIG und W. NEUSCHUL, Z. anorg. Ch. **198**, 223, insbesondere 25. bis 30. Zeile. 1931.

haben, in die durch Zersetzung gebildeten Poren einzudringen. Die Beobachtungen von G. F. Hüttig, O. Kostelitz und I. Fehèr[1], denen zufolge die katalytische Wirksamkeit eines zerfallenden basischen Zinkcarbonats auf den Methanolzerfall parallel geht mit der Grösse der zwischen basischem Zinkcarbonat und Zinkoxyd jeweils vorhandenen Phasengrenzflächen, lassen vermuten, dass die Moleküle des Methanoldampfes durch die Poren des Zinkoxyds hindurch bis zu den Phasengrenzflächen im Innern des Bodenkörpers vorzudringen vermögen[2]. Nachfolgend wird auch über die Sorptionsfähigkeit von Zinkcarbonat und Zinkoxalat und deren thermischer Zersetzungsprodukten gegenüber Methanoldampf berichtet.

2. Das Verhalten des Zinkcarbonats und Zinkoxalats und deren thermischer Zersetzungsprodukte als Sorbentien gegenüber wässerigen Farbstofflösungen.

Ein Teil des von uns auch schon früher in bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeiten untersuchten Minerals Smithsonit aus Thasos[3]) wurde soweit gepulvert, dass die von O. Hnevkowsky angefertigten Mikrophotogramme für die grössten Teilchen einen Durchmesser von $13{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ cm, für die kleinsten einen solchen von $6{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ cm anzeigten, während der Durchmesser der Mehrzahl der Teilchen dem Wert $5 \cdot 10^{-3}$ cm nahe kam. Anteile dieses Pulvers wurden im Hans Meyerschen Vakuumexsiccator unter ständigem Evakuieren bei 320° verschieden lange erhitzt. Auf diese Weise entstand aus dem Ausgangspräparat von der Zusammensetzung $ZnO \cdot 1\,CO_2$ nach 2stündigem Erhitzen das Präparat $ZnO \cdot 0{\cdot}918\,CO_2$, nach 18 Stunden das Präparat $ZnO \cdot 0{\cdot}610\,CO_2$, nach 50 Stunden das Präparat $ZnO \cdot 0{\cdot}387\,CO_2$ und nach 2 Stunden bei 400° das Präparat $ZnO \cdot 0{\cdot}180\,CO_2$. Von jedem dieser Präparate wurde immer so viel eingewogen, dass der Gesamtgehalt an Zinkoxyd (also einschliesslich des als Zinkcarbonat gebundenen Zinkoxyds) 1 mMol ZnO betrug. Diese Einwaage wurde mit 50 cm³ der wässerigen Farbstofflösung (0·005 mMol/Liter) überschichtet und nach 30 Minuten wurde die Konzentration der Farbstofflösung colorimetrisch bestimmt.

---

[1]) 41. Mitteilung: G. F. Hüttig, O. Kostelitz und I. Fehèr, Z. anorg. Ch. **198**, 215. 1931. [2]) Eine ähnliche Schlussfolgerung ergibt sich für das Zinkoxalat und dessen Zerfallsprodukte: 47. Mitteilung: E. Rosenkranz, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 410. 1931. [3]) Analyse bei Hüttig, Meller und Lehmann, loc. cit., S. 3.

Die nach dieser Zeit von dem Bodenkörper aufgenommene Farbstoffmenge betrug, ausgedrückt in Prozenten der zugesetzten Farbstoffmenge, bei dem

Präparat	Kongorot	Bordeaux-rot R	Eosin	Methylen-blau
$ZnO \cdot 1{\cdot}000\, CO_2$	80	20	0	0
$ZnO \cdot 0{\cdot}918\, CO_2$	100	90	16	10
$ZnO \cdot 0{\cdot}610\, CO_2$	100	100	20	12
$ZnO \cdot 0{\cdot}387\, CO_2$	100	100	20	10
$ZnO \cdot 0{\cdot}180\, CO_2$	100	100	20	10

Das unversehrte Zinkcarbonat zeigt demnach gegenüber den wässerigen Farbstofflösungen ein ganz anderes Verhalten als die Abbauprodukte. Diese hingegen verhalten sich unabhängig von dem Grad des Abbaues untereinander gleich[1]). Selbst das wenig zersetzte Präparat $ZnO \cdot 0{\cdot}918\, CO_2$ gleicht in seinem Verhalten schon vielmehr den Abbauprodukten als dem unzersetzten Zinkcarbonat. Dies steht im Einklang mit unseren, aus den Zersetzungsgeschwindigkeiten gezogenen Vorstellungen, denen zufolge hier die vollständige Umhüllung der Zinkcarbonatkristalle mit Zinkoxyd unter den hier eingehaltenen Bedingungen bereits bei einer Zusammensetzung etwas oberhalb $ZnO \cdot 0{\cdot}9\, CO_2$ fertiggestellt sein muss[2]).

Mit der Untersuchung des Zinkoxalats und seiner Zersetzungsprodukte als Sorbentien gegenüber Methylenblau in wässerigen Lösungen hat sich Herr H. SCHWARZER befasst. Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass im Einklang mit der weitporigeren Struktur der Zinkoxalatabbauprodukte (vgl. nächsten Abschnitt) die Methylenblaumoleküle auch in die durch die Zersetzung entstandenen Poren eindringen.

[1]) Die hier angegebenen Sorptionsdaten sollen nur dem Vergleich untereinander dienen. Einer Berechnung der absoluten Oberfläche nach G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES (Z. angew. Ch. **45**, 341. 1932) stehen hier, abgesehen von der chemischen Einwirkung des Wassers auf das Zinkoxyd (63. Mitteilung: G. F. HÜTTIG und H. MÖLDNER, Z. anorg. Ch., derzeit im Druck), auch die im Vergleich zu den geringen Porenweiten noch sehr grossen Durchmesser der Farbstoffmoleküle entgegen, auf welchem Umstand ja gerade unsere Betrachtungsweise beruht. So stellt z. B. eine wässerige Kongorotlösung ein typisches kolloides System dar, das ultramikroskopisch vollständig auflösbar ist. (Vgl. hierzu die Tabelle über den relativen Dispersitätsgrad von Farbstoffen bei F. V. v. HAHN, Dispersoidanalyse, S. 174, Theodor Steinkopff, Dresden 1928.) [2]) HÜTTIG, MELLER und LEHMANN, loc. cit., S. 9.

3. Das Verhalten des Zinkcarbonats und Zinkoxalats und deren thermischer Zersetzungsprodukte als Sorbentien gegenüber Methanoldampf.

Von jedem der im vorigen Abschnitt angegebenen Präparate wurde ein Teil auf seine sorptiven Fähigkeiten gegenüber Methanoldampf geprüft. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Sorptionsmessungen des Zinkoxalats und seiner Abbauprodukte (vgl. Abschn. 4). Von jedem Präparat wurde immer so viel eingewogen, dass der Gesamtgehalt an Zinkoxyd 10 mMol betrug. Vor den eigentlichen Versuchen wurde die Einwaage im Sorptionsraum bei 120° im Vakuum erhitzt. Bei den eigentlichen Sorptionsversuchen wurde der Sorptions-

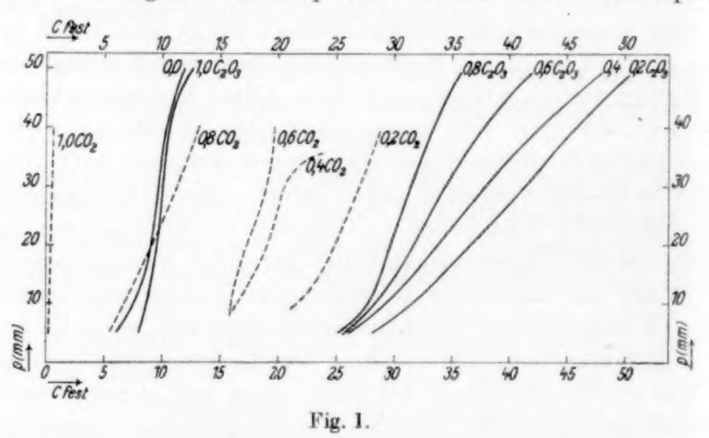


Fig. 1.

raum auf 20·0° C gehalten. Auf eine zahlenmässige Wiedergabe der Beobachtungen an den einzelnen Präparaten soll hier verzichtet werden. Hingegen bringt die Fig. 1 eine graphische Darstellung der auf die Zusammensetzung $ZnO \cdot 1{\cdot}0\,CO_2$, $ZnO \cdot 0{\cdot}8\,CO_2$, $ZnO \cdot 0{\cdot}6\,CO_2$ usw. interpolierten Werte (gestrichelte Kurven). Auf der Abszissenachse ist die Anzahl Millimole CH_3OH ($= C_{\text{fest}}$) eingetragen, welche bei dem auf der Ordinatenachse ablesbaren Partialdampfdruck des Methanols in der Gasphase ($= p$ mm) auf je 1 Mol ZnO im Bodenkörper enthalten sind.

In der Fig. 1 sind für Vergleichszwecke auch die Interpolationskurven eingezeichnet, wie sie sich aus den entsprechenden Beobachtungen an Zinkoxalat und seinen teilweisen und vollständigen Zersetzungsprodukten ergeben[1]) (voll ausgezogene Kurven).

[1]) 56. Mitteilung: G. F. Hüttig und A. Meller, Chimie et Industrie, Sonderheft anlässlich des XII. Kongresses der Chimie industrielle Prag, September 1932; derzeit im Druck.

Diese Untersuchungsmethode zeigt bei beiden Systemen ein um so grösseres Porenvolumen an, je weiter der Zerfall fortgeschritten ist; sie weiss hingegen weder etwas über einen Überzug der Zinkcarbonatkristalle mit einer Zinkoxydschicht, noch sonst etwas über die Grösse der Phasengrenzflächen auszusagen; sie verhält sich also in diesen Beziehungen anders als die Sorptionsmessungen mit Farbstofflösungen. Bei beiden Systemen wächst bei fortschreitender Zersetzung das Porenvolumen (bzw. Grösse der „inneren Oberfläche“) langsamer, als es einer direkten Proportionalität zur zersetzten Menge entsprechen würde. Diese relative Verlangsamung kann als Mass der Alterungsvorgänge gelten. Die Entfernung der letzten verdampfbaren Bestandteile bewirkt sogar wieder eine bedeutende Verringerung des Porenvolumens. Dies ist auch bei der Zersetzung des Zinkcarbonats der Fall, wenn dies auch nicht aus der Figur herausgelesen werden kann.

Während das unzersetzte Zinkcarbonat nur ganz geringe Mengen an Methanoldampf zu sorbieren vermag, zeigt das unzersetzte Zinkoxalat allein schon ein beachtenswertes Sorptionsvermögen. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass unser Zinkoxalat auch schon auf dem Wege eines thermischen Zerfalls, nämlich desjenigen des Zinkoxalatdihydrats, entstanden ist. Unter vergleichbaren Verhältnissen ist das bei der Zersetzung von 1 Mol Zinkoxalat entstehende Porenvolumen grösser als dasjenige, das sich bei der Zersetzung von 1 Mol Zinkcarbonat bildet. Auch dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei der Austreibung von 1 Mol CO_2 + 1 Mol CO die zurückbleibenden Lücken wohl ein grösseres Volumen haben werden als bei der Austreibung von 1 Mol CO_2 allein. Die Konstruktion der „Strukturkurven“ soll in einem anderen Zusammenhang an Hand eines breiteren Vergleichsmaterials zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

4. Die Versuchsanordnung für die Sorptionsmessungen mit Methanoldampf.

Die von N. R. Pease[1]) für katalytische und sorptive Messungen verwendete Anordnung wurde unter Mitarbeit von A. Peter für unsere Zwecke so abgeändert, dass unsere Beobachtungen in der in Fig. 2 gezeichneten Anordnung vorgenommen wurden. Das Sorbens befand sich in dem etwa 10 cm³ fassenden Sorptionsgefäss AG, das über den Schliff S und den Dreiwegehahn ZH_2 mit dem Manometer M und den übrigen Teilen der Apparatur verbunden werden kann. Der andere Schenkel des Manometers ist offen. Das Heben und Senken einer Niveaukugel ermöglicht es, das Quecksilberniveau im geschlossenen Schenkel stets auf der gleichen Höhe und

[1]) N. R. Pease, J. Am. chem. Soc. **45**, 1197, Figur. 1923.

damit auch den Sorptionsraum auf einem konstanten Volumen zu halten. *GB* ist eine Gasbürette, deren Niveaurohr über dem Hahn H_2 auch an das Vakuum angeschlossen werden kann.

Die Arbeitsweise ist die folgende: Zu Beginn des Versuchs befindet sich in dem Vorratsgefäss *VG* flüssiges Methanol über einem Quecksilberverschluss. Nachdem die gesamte Apparatur evakuiert wurde, lässt man etwas Methanoldampf durch die Hähne *DH*, *H''* und ZH_1 und deren kapillare Verbindungsstücke in die Gasbürette treten. Die in der Gasbürette abgeschlossene Methanoldampfmenge ist durch das Volumen (ablesbar auf der Volumenteilung der Bürette), den Druck (gegeben durch den Niveauunterschied in der Bürette und dem Niveaurohr) und der Temperatur (gegeben durch die Temperatur des mit Wasser gefüllten Mantels) bestimmt.

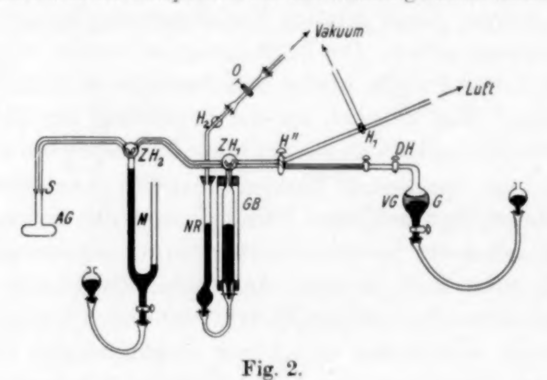


Fig. 2.

Hierauf wird durch eine entsprechende Stellung der Hähne ZH_1 und ZH_2 die Verbindung mit dem Sorptionsraum *AG* hergestellt und durch Einströmen von Luft in das Niveaurohr *RN* (Regulierung mit dem Quetschhahn *Q*) der gesamte Methanoldampf durch die Glaskapillaren in den Sorptionsraum herübergedrückt. Während des Sorptionsvorgangs sorgt der Hahn ZH_2 für eine Kommunikation zwischen Sorptionsgefäss *AG* und dem Manometer *M* und einen Abschluss gegenüber den übrigen Apparatteilen. Der Sorptionsvorgang war immer nach etwa 10 bis 15 Minuten beendigt. Der im Manometer *M* abgelesene Druck und das bekannte Volumen der Gasphase im Sorptionsraum ergeben die Menge des nicht sorbierten Methanols. Damit ist auch die Menge des sorbierten Methanols und der zugehörige Gleichgewichtsdruck bestimmt. Nun werden in der beschriebenen Weise immer neugemessene Anteile Methanol aus dem Vorratsgefäss *VG* dem Sorptionsraum *AG* zugeführt und jedesmal die Sorption gemessen. Die Evakuierung, die vor der Zuführung jedes weiteren Methanolanteils erforderlich ist, erstreckt sich lediglich auf Apparatteile, die rechts von dem Hahn ZH_2 liegen.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Über die Ultraviolettabsorption von Benzolderivaten. II[1]).

Von

K. L. Wolf und O. Strasser.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Kiel.)

(Mit 21 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 33.)

Es wird über Messungen der Ultraviolettabsorption von Di- und Trisubstitutionsprodukten des Benzols in verschiedenen Lösungsmitteln berichtet. Die Messungen werden diskutiert im Hinblick auf die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten. Bei den Nitrilen und Isonitrilen wurden die optischen Untersuchungen, da die Kenntnis der Grösse und Lage der Gruppenmomente erforderlich war, durch Messungen der Dipolmomente ergänzt. Für Benzonitril werden RAMAN-Frequenzen mitgeteilt, für eine Reihe der anderen untersuchten Substanzen kann die Grösse der Kernschwingungen den Figuren entnommen werden.

Die Untersuchung der Ultraviolettabsorption von isomeren Benzolderivaten hatte in einer früheren Untersuchung[1]) zu einer Reihe einfacher Gesetzmässigkeiten geführt[2]). Im folgenden soll über gleichartige Messungen an weiteren mehrfach substituierten Benzolderivaten berichtet werden, bei deren Auswahl einmal der Gesichtspunkt massgebend war, zu prüfen, wie die früher bei den Diderivaten gefundene gegenseitige Beeinflussung der Substituenten sich bei Triderivaten äussert, und dann der andere Gesichtspunkt, zu prüfen, wie weit Anomalien, die bei den Nitroverbindungen mit der stark polaren Nitrogruppe beobachtet wurden, auch bei anderen Benzolderivaten mit stark polaren Gruppen (Nitrilen und Isonitrilen) auftreten. Dabei erwies es sich als notwendig, bei den Nitrilen und Isonitrilen, um Aussagen über die Lage des Gruppenmoments der Substituenten im Molekül zu erhalten, auch deren Dipolmomente zu bestimmen[3]). Über die Ergebnisse dieser Messungen soll, da deren Diskussion, die sich

---

[1]) I. Mitteilung dieser Reihe: K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201. 1931. [2]) Analoge Gesetzmässigkeiten fanden kürzlich v. BRAUN und FRIEDSAM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1574 und 1680. 1932) an einer grösseren chemischen Versuchsreihe. [3]) Ein Teil der Momentmessungen ist bereits früher (siehe POLTZ, STEIL und STRASSER, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 155. 1932) mitgeteilt worden. Die hier mitgeteilten Messungen (Tabelle 5 bis 8) sind unabhängig von diesen früheren Messungen ausgeführt worden.

teilweise recht umständlich gestaltet, anderenorts[1]) ausführlich gegeben ist, hier nur ganz knapp berichtet werden.

I. Messmethoden. Die Messung der Dipolmomente wurde nach bereits früher[2]) beschriebener Methode an benzolischen Lösungen bei 22° C ausgeführt. Die Einzelergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 5 bis 8 wiedergegeben. Die dort verwandten Bezeichnungen sind die gleichen wie in den früheren diesbezüglichen Mitteilungen unseres Laboratoriums.

Die Absorptionsmessungen wurden ebenso wie in der I. Mitteilung dieser Reihe an 0·01- bis 0·02 mol. Lösungen nach der Methode des rotierenden Sektors mit Eisen—Kupfer-Bogen und Küvettensatz nach SCHEIBE ausgeführt. An Spektrographen wurde der mittlere Hilger-Quarzspektrograph E_2 sowie der Spektrograph für Chemiker von Zeiss verwandt. Die Absorptionskurven wurden wiederum sehr dicht mit Messpunkten belegt[3]), so dass die Lage der Maxima der meisten Teilbanden mit einem Fehler von maximal $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ aus den Fig. 1 bis 21 abgelesen werden kann, in denen die Ergebnisse der Absorptionsmessungen dargestellt sind[4]). Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die I. Mitteilung verwiesen. Die Werte der Kernschwingungsfrequenzen sind nicht besonders zahlenmässig angegeben, da man sie für die verschiedenen Substanzen direkt den Fig. 1 bis 21 entnehmen kann.

Zur Messung des RAMAN-Effekts diente eine im Prinzip der Anordnung von DADIEU und KOHLRAUSCH entsprechende Apparatur (Substanzbedarf 3 cm³, eine der üblichen Quecksilberlampen und ein kleiner Prismenspektrograph älterer Konstruktion (Schmidt & Haensch[5])). Hinreichend intensive RAMAN-Spektren wurden mit Agfa-Superpanplatten bei Belichtungszeiten von etwa 45 Minuten leicht erhalten. Leider erwies sich auch diese Belichtungszeit bei den Nitrilen und Isonitrilen, deren RAMAN-Spektren gemessen werden sollten, noch als zu lang (Verfärbung der Lösungen; kontinuierlicher Untergrund im

[1]) O. STRASSER, Diss., Kiel 1933. [2]) K. L. WOLF und W. J. GROSS, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 305. 1931. [3]) Durch diesen Umstand ist es bedingt, dass in der Absorptionskurve des 1,2,4-Trichlorbenzols in Fig. 15 eine Reihe von Feinheiten zu erkennen ist, die in einer kürzlich veröffentlichten Messung von CONRAD-BILLROTH (Z. physikal. Ch. (B) **19**, 76. 1933) nicht hervortreten. [4]) In den Figuren bedeutet k den Extinktionskoeffizienten $\left(k = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{c\,d}\right)$. [5]) Nähere Beschreibung wird in der demnächst erscheinenden Kieler Dissertation von H. G. TRIESCHMANN gegeben werden.

RAMAN-Spektrum), so dass lediglich am Benzonitril brauchbare Resultate erhalten wurden.

II. Dipolmomente. Die Dipolmomente (hier wie im folgenden immer in 10^{-18} elektrostat. Einh. angegeben) der Nitrile und Isonitrile sind zusammen mit früheren eigenen und fremden Messungen in Tabelle 1 zusammengestellt, deren dritte Spalte die beobachteten und deren zweite Spalte die auf Grund einfacher vektorieller Zusammensetzung berechneten Momente enthält. Zur Berechnung wurden folgende Momente der Monoderivate[1]) verwandt: Toluol 0·4, Chlorbenzol 1·55, Brombenzol 1·52, Nitrobenzol 3·90. Die Berechnung wurde durchgeführt unter der Voraussetzung, dass die Nitril- und Isonitrilgruppen ungewinkelt sind, das Moment also in die Richtung des zugehörigen Benzoldurchmessers fällt, und unter der weiteren Voraussetzung, dass im Benzonitril und -isonitril das Moment ebenso gerichtet ist wie in den Halogenbenzolen. Die Übereinstimmung zwischen den so berechneten und den gemessenen Werten ist in allen Fällen vollauf befriedigend. Bemerkenswert erscheinen, abgesehen von den *o*-Effekten bei *o*-Chlorbenzonitril und *o*-Nitrobenzonitril, die Abweichungen, die bei *p*-Chlor- und *p*-Brombenzonitril und bei *p*-Chlorbenzoisonitril vorliegen; in diesen drei Fällen ist nämlich das beobachtete Moment um 0·1 bei beiden Chlor- und um 0·2 bei der Bromverbindung grösser als das berechnete. Die gleiche Erscheinung tritt bei den entsprechenden Halogennitrobenzolen in gleicher Grösse auf und wird durch Berechnung der Momente der Diderivate unter Be-

Tabelle 1. Dipolmomente von Nitrilen und Isonitrilen.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$		Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	
	ber.	beob.		ber.	beob.
Benzonitril	—	3·94 [2]) [4])	*o*-Chlorbenzonitril	4·91	4·75 [3])
Benzoisonitril	—	3·53 [2])	*m*- „	3·44	3·38 [4])
			p- „	2·39	$2{\cdot}50_5$ [4])
o-Tolunitril	3·76	$3{\cdot}77_5$ [3])	*p*-Chlorbenzoisonitril	1·98	2·08 [3]) [4])
m- „	4·16	4·18 [2])	*p*-Brombenzonitril	2·43	2·64 [3])
p- „	4·35	4·37 [2])	*o*-Nitrobenzonitril	6·79	6·15 [3])
o-Toluisonitril	3·35	3·35 [2])	*m*- „	3·92	3·78 [3])
p- „	3·93	$3{\cdot}95_5$ [2])	*p*- „	0·05	$<$0·7 [3])

[1]) Zur Zeit sicherste Mittelwerte, entnommen aus dem Artikel von K. L. WOLF und O. FUCHS in FREUDENBERG, Stereochemie, S. 199ff. [2]) POLTZ, STEIL und STRASSER, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 155. 1932. [3]) Entnommen aus FREUDENBERG, Stereochemie, S. 248. [4]) Neue eigene Messungen.

rücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Gruppen nach dem Schema von Smallwood-Herzfeld, wie anderweitig gezeigt ist[1]), quantitativ erfasst. Es folgt also aus Tabelle 1 eindeutig, dass die oben gemachten Voraussetzungen über die Lage und Richtung der Momente im Molekül zutreffen, und dass „Anomalien" ebenso wie bei Vorhandensein der stark polaren NO_2-Gruppe auftreten.

III. Lösungsmitteleinfluss. Die Absorptionsspektren gelöster Moleküle erfahren, bezogen auf die Lage in Hexan oder Heptan als Normallösungsmittel, bei Übergang zu Dipollösungsmitteln infolge der zwischen den Molekülen bestehenden Richt- und Induktionseffekte charakteristische Verschiebungen. Deren Betrag hängt, da in die Stärke der Richt- und Induktionseffekte die Grösse und Zugänglichkeit (sterischer Einbau im Molekül) der Dipolmomente der polaren Gruppen eingehen, sowohl von den Momenten selbst als auch von der diese abschirmenden Wirkung der Kohlenwasserstoffreste (beider Partner!) ab, wie experimentell an den einfachen Absorptionsbanden der Ketone und Aldehyde erwiesen ist[2]). Bei den Benzolderivaten gestaltet sich die Diskussion wegen der komplizierteren Struktur der Benzolbande, was die Lage betrifft, schwieriger, während andererseits gerade durch die Oszillationsstruktur Aussagen über die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ermöglicht werden.

Bei dem dipollosen Benzol (siehe Fig. 1) ist der Einfluss von Dipollösungsmitteln auf die Lage und Struktur der Bande entsprechend obiger Vorstellung gering. Beim *p*-Chlortoluol ($\mu = 1{\cdot}9$; siehe Fig. 2) ist ein Einfluss des Lösungsmittels ebenfalls nur in geringem Masse feststellbar; bei Phenol dagegen ($\mu = 1{\cdot}6$; siehe Fig. 3) tritt eine starke Bandenverschiebung und Verwaschung der Struktur ein, was in Übereinstimmung damit steht, dass die polare OH-Gruppe, wie sich z. B. aus der starken Assoziation der Alkohole ergibt, offenbar in Richt- und Induktionseffekten stark hervortritt. Wie weitgehend die Auswirkung zwischenmolekularer Kräfte hier gerade an die OH-Gruppe gebunden ist, ergibt sich bei Ersatz der OH- durch $O-CH_3$-Gruppen (Abschirmung) aus dem Vergleich mit Anisol (siehe I. Mitteilung, Fig. 4) und mit Resorcindimethyläther (Fig. 4). Bei *o*-Chlorphenol (Fig. 5) und Verbindungen mit noch stärker polaren Gruppen wie Benzonitril (Fig. 16) und Nitrobenzol (siehe I. Mitteilung, Fig. 17)

[1]) H. Poltz, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 351. 1933. [2]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1928. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928. W. Herold und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 194. 1931.

ist der Einfluss von Dipollösungsmitteln, ganz wie es dem Sinn der entwickelten Anschauung entspricht, noch wesentlich stärker[1]).

IV. **Einfluss der Substitution auf Struktur und Lage der Absorptionsbanden in Heptan.** Hier soll die Diskussion getrennt geführt werden für die eine stark polare Gruppe enthaltenden Benzonitrile und -isonitrile (IVb) und die anderen Verbindungen (IVa).

Tabelle 2. **Prozentuelle Verschiebung der Absorptionskurven der Disubstitutionsprodukte (in Hexanlösung).**

Substituenten		am 1. Max.	0·7 unter 1. Max.	1·0 unter 1. Max.	bei 1·4	Mittelwert	Abweichung in % des experimentellen Wertes		
		%	%	%	%		*o*	*m*	*p*
-CH_3, -$O\cdot(CO)\cdot CH_3$	*o*	—	57·7	57·5	61·5	58·9 ± 1·7	− 41		
	m	—	77·6	72·9	68·7	73·1 ± 3·0		− 27	
	p	—	81·5	83·0	89·5	84·3 ± 3·1			− 16
-OH, -Cl	*o*	72·1	73·5	74·5	67·2	71·8 ± 4·6	− 28		
	m	74·0	76·1	74·3	81·8	76·5 ± 5·3		− 23·5	
	p	99·2	102·1	100·5	98·2	100·1 ± 2·0			+ 0·1

a) In Fortsetzung der früheren Messungen wurde die Absorption mehrerer Disubstitutionsprodukte des Benzols bestimmt; diese Untersuchungen geben sowohl bezüglich der Struktur (vgl. die Fig. 6 bis 10) als auch der Lage (siehe Tabelle 2) der Absorptionsbanden eine Bestätigung der in der I. Mitteilung aufgestellten Gesetzmässigkeiten[2]). Eine solche Diskussion ist, was die Struktur betrifft, bei den Triderivaten nicht ohne weiteres durchführbar; dagegen sollten sich gerade aus der Lage der Absorptionsbanden der Triderivate interessante Gesetzmässigkeiten ergeben. Da die Messergebnisse (vgl. Fig. 11 bis 15 und Tabelle 3 und 4) anderenorts ausführlich diskutiert sind, möge hier eine kurze Erläuterung und eine Zusammenfassung der Resultate genügen.

---

[1]) Weitere Belege aus Absorptionskurven bei K. Petry (Diss., Kiel 1931); dort ist in Fig. 15 der Ordinatenmassstab (log *k*) um Eins zu niedrig angegeben und in Fig. 17, wie ein Vergleich mit den Fig. 16, 18 und 19 zeigt, fälschlich die Heptankurve des *o*-Nitroanisols als Methanolkurve angegeben. [2]) Die Absorptionskurven von *o*- und *p*-Chlorphenol in Fig. 5 und 6, die durch Erweiterung der früheren Messungen (siehe I. Mitteilung) gewonnen wurden, weichen beim *o*-Chlorphenol etwas von den früheren Angaben ab (Reste von Verunreinigungen).

Tabelle 3. Absorptionsbanden-

I			II	III				
Substanz	log k	Experimenteller Wert	Summe der drei Monoderivate	Verschiebung, berechnet aus einem Diderivat + einem Monoderivat				
				a	b	c	Bester Wert	Abweichung
CH_3, CH_3, OH 1 : 2 : 4				*o*-Xylol + Phenol	*m*-Kresol + Toluol	*p*-Kresol + Toluol		
	bei 1·4	3970	5300	4600	4600	5150	a, b	+ 630
	1·0 unter 1. Maximum	3430	4520	3900	3920	4440	a, b	+ 490
	0·7 unter 1. Maximum	3390	4440	3830	3710	4370	b	+ 320
	am 1. Maximum	3160	4580	3700	3700	4030	a, b	+ 540
CH_3, CH_3, OH 1 : 3 : 4				*m*-Xylol + Phenol	*o*-Kresol + Toluol	*p*-Kresol + Toluol		
	bei 1·4	4170	5300	4870	4340	5150	b	+ 170
	1·0 unter 1. Maximum	3590	4520	4120	3620	4440	b	+ 30
	0·7 unter 1. Maximum	3520	4440	4080	3580	4370	b	+ 60
	am 1. Maximum	3250	4580	3990	3510	4030	b	+ 260
CH_3, OH, CH_3 1 : 3 : 2				*m*-Xylol + Phenol	*o*-Kresol + Toluol	wie b		
	bei 1·4	3090	5300	4870	4340	—	b	+ 1250
	1·0 unter 1. Maximum	2570	4520	4120	3620	—	b	+ 1050
	0·7 unter 1, Maximum	2510	4440	4080	3580	—	b	+ 1010
	am 1. Maximum	2250	4580	3990	3510	—	b	+ 1260
CH_3, CH_3, OH 1 : 2 : 3				*o*-Xylol + Phenol	*o*-Kresol + Toluol	*m*-Kresol + Toluol		
	bei 1·4	3130	5300	4600	4340	4600	b	+ 1210
	1·0 unter 1. Maximum	2650	4520	3900	3620	3920	b	+ 970
	0·7 unter 1. Maximum	2590	4440	3830	3580	3710	b	+ 990
	am 1. Maximum	2510	4580	3700	3510	3700	b	+ 1000
CH_3, HO, CH_3 1 : 3 : 6				*m*-Xylol + Phenol	*m*-Kresol + Toluol	wie b		
	bei 1·4	3330	5300	4870	4600	—	b	+ 1270
	1·0 unter 1. Maximum	2850	4520	4120	3920	—	b	+ 1070
	0·7 unter 1. Maximum	2810	4440	4080	3710	—	b	+ 900
	am 1. Maximum	2730	4580	3990	3700	—	b	+ 970
CH_3, OH, CH_3 1 : 4 : 3				*p*-Xylol + Phenol	*o*-Kresol + Toluol	*m*-Kresol + Toluol		
	bei 1·4	3560	5300	5120	4340	4600	b	+ 780
	1·0 unter 1. Maximum	3040	4520	4220	3620	3920	b	+ 580
	0·7 unter 1. Maximum	3020	4440	4230	3580	3710	b	+ 560
	am 1. Maximum	2790	4580	4200	3510	3700	b	+ 720

verschiebung der Xylenole.

IV					V	VI			
Verschiebung, berechnet aus zwei Diderivaten — einem Monoderivat					3 Diderivate — 3 Monoderivate	Bester Wert	Abweichung	Nächstbester Wert	Abweichung
a	b	c	Bester Wert	Abweichung					
o-Xylol + *m*-Kresol − Toluol	*o*-Xylol + *p*-Kresol − Toluol	*m*-Kresol + *p*-Kresol − Phenol							
3900	4450	4450	a	− 70	3750	IV a:	− 70 ∼ − 1·8 %	IV b:	+ 480 ∼ + 12·1 %
3700	3820	3840	a	− 130	3220	IV a:	− 130 ∼ − 3·8 %	V:	− 210 ∼ − 6·1 %
3100	3760	3640	c	+ 240	3030	IV c:	+ 240 ∼ + 7·1 %	IV a:	− 290 ∼ − 8·6 %
2820	3150	3150	b, c	− 10	2740	IV b, c:	− 10 ∼ − 0·2 %	IV a:	− 340 ∼ − 10·7 %
m-Xylol + *o*-Kresol − Toluol	*m*-Xylol + *p*-Kresol − Toluol	*o*-Kresol + *p*-Kresol − Phenol							
3910	4720	4190	c	+ 20	3760	IV c:	+ 20 ∼ + 0·5 %	III b:	+ 170 ∼ + 4·1 %
3220	4040	3540	c	− 50	3140	IV b:	+ 30 ∼ + 0·8 %	IV c:	− 50 ∼ − 1·4 %
3220	4010	3510	c	− 10	3150	IV c:	− 10 ∼ − 0·3 %	III b:	+ 60 ∼ + 1·7 %
2920	3440	2960	b	+ 190	2840	IV b:	+ 190 ∼ + 5·8 %	III b:	+ 260 ∼ + 8 %
m-Xylol + *o*-Kresol − Toluol	wie a	*o*-Kresol + *o*-Kresol − Phenol							
3910	—	3380	c	+ 290	2950	V:	− 140 ∼ − 4·5 %	IV c:	+ 290 ∼ + 9·4 %
3220	—	2720	c	+ 150	2320	IV c:	+ 150 ∼ + 5·8 %	V:	− 250 ∼ − 9·7 %
3220	—	2720	c	+ 210	2360	V:	− 150 ∼ − 6·0 %	IV c:	+ 210 ∼ + 8·4 %
2920	—	2440	c	+ 190	1850	IV c:	+ 190 ∼ + 8·5 %	V:	− 400 ∼ − 17·8 %
o-Xylol + *o*-Kresol − Toluol	*o*-Xylol + *m*-Kresol − Toluol	*o*-Kresol + *m*-Kresol − Phenol							
3640	3900	3640	a, c	+ 510	2940	V:	− 190 ∼ − 6·1 %	IV a, c:	+ 510 ∼ + 16·3 %
3000	3300	3020	a	+ 350	2300	IV a, V:	± 350 ∼ ± 13·2 %	IV a, V:	—
2970	3100	2850	c	+ 260	2240	IV c:	+ 260 ∼ + 10 %	V:	− 350 ∼ − 13·5 %
2630	2820	2630	a, c	+ 220	1750	IV a, c:	+ 120 ∼ + 4·8 %	IV a, c:	—
m-Xylol + *m*-Kresol − Toluol	wie a	*m*-Kresol + *m*-Kresol − Phenol							
4170	—	3900	c	+ 570	3470	V:	+ 140 ∼ + 4·2 %	IV c:	+ 570 ∼ + 17·2 %
3520	—	3320	c	+ 470	2920	V:	+ 70 ∼ + 2·5 %	IV c:	+ 470 ∼ + 16·5 %
3350	—	2980	c	+ 170	2620	IV c:	+ 170 ∼ + 6·1 %	V:	− 190 ∼ − 6·8 %
3110	—	2820	c	+ 90	1630	V:	+ 90 ∼ + 3·3 %	IV c:	+ 970 ∼ + 35·5 %
p-Xylol + *o*-Kresol − Toluol	*p*-Xylol + *m*-Kresol − Toluol	*o*-Kresol + *m*-Kresol − Phenol							
4160	4420	3640	c	+ 80	3460	IV c:	+ 80 ∼ + 2·2 %	V:	− 100 ∼ − 2·8 %
3320	3620	3020	c	− 20	2720	IV c:	− 20 ∼ − 0·6 %	IV a:	+ 280 ∼ + 8·2 %
3370	3500	2850	c	− 170	2640	IV c:	− 170 ∼ − 5·3 %	IV a:	+ 350 ∼ + 10·9 %
3130	3320	2630	c	− 130	2250	IV c:	− 130 ∼ − 4·6 %	IV a:	+ 340 ∼ + 12·2 %

Tabelle 4. Absorptionsbanden-

I			II	III				
Substanz	log k	Experimenteller Wert	Summe der drei Monoderivate	Verschiebung, berechnet aus einem Diderivat + einem Monoderivat a	b	c	Bester Wert	Abweichung
CH_3, NH_2, CH_3 1 : 4 : 2 Xylidin				*p*-Xylol + Anilin	*o*-Toluidin + Toluol	*m*-Toluidin + Toluol		
	bei 1·4	5650	7880	7600	6560	6820	b	+ 910
	1·0 unter 1. Maximum	5000	7120	6820	5900	6140	b	+ 900
	0·7 unter 1. Maximum	4910	6900	6780	5720	5980	b	+ 1070
	am 1. Maximum	—	—	—	—	—	—	—
CH_3, CH_3, NH_2 1 : 3 : 4 Xylidin				*m*-Xylol + Anilin	*p*-Toluidin + Toluol	*o*-Toluidin + Toluol		
	bei 1·4	6280	7880	7350	7560	6560	c	+ 280
	1·0 unter 1. Maximum	5600	7120	6720	6890	5900	c	+ 300
	0·7 unter 1. Maximum	5500	6900	6630	6750	5720	c	+ 220
	am 1. Maximum	—	—	—	—	—	—	—
CH_3, Cl, CH_3 1 : 4 : 2 Chlorxylol				*p*-Xylol + Chlorbenzol	*o*-Chlortoluol + Toluol	*m*-Chlortoluol + Toluol		
	bei 1·4	2930	3950	3770	3150	3320	b	+ 220
	1·0 unter 1. Maximum	2590	3800	3500	2980	3110	b	+ 390
	0·7 unter 1. Maximum	2510	3650	3440	2880	3080	b	+ 370
	am 1. Maximum	2480	3790	3410	2900	3060	b	+ 420
CH_3, CH_3, Cl 1 : 3 : 4 Chlorxylol				*m*-Xylol + Chlorbenzol	*p*-Chlortoluol + Toluol	*o*-Chlortoluol + Toluol		
	bei 1·3	2940	3950	3520	3690	3150	c	+ 210
	1·0 unter 1. Maximum	2680	3800	3400	3410	2980	c	+ 300
	0·7 unter 1. Maximum	2590	3650	3290	3380	2880	c	+ 290
	am 1. Maximum	2500	3790	3200	3430	2900	c	+ 400
CH_3, CH_3, CH_3 Pseudocumol				*o*-Xylol + Toluol	*m*-Xylol + Toluol	*p*-Xylol + Toluol		
	bei 1·4	2680	3510	2810	3080	3330	a	+ 130
	1·0 unter 1. Maximum	2490	3330	2710	2930	3030	a	+ 220
	0·7 unter 1. Maximum	2440	3210	2600	2850	3000	a	+ 160
	am 1. Maximum	1900	3450	2570	2860	3070	a	+ 670
CH_3, CH_3, CH_3 Mesitylen				*m*-Xylol + Toluol	wie a	wie a		
	bei 1·4	2140	3510	3080	—	—	—	+ 940
	1·0 unter 1. Maximum	2130	3330	2930	—	—	—	+ 800
	0·7 unter 1. Maximum	1990	3210	2850	—	—	—	+ 860
	am 1. Maximum	1650	3450	2860	—	—	—	+ 1210
Cl, Cl, Cl 1 : 2 : 4 Trichlorbenzol				*o*-Dichlorbenzol + Chlorbenzol	*m*-Dichlorbenzol + Chlorbenzol	*p*-Dichlorbenzol + Chlorbenzol		
	bei 1·4	4040	4830	4270	4220	4730	a, b	+ 180
	1·0 unter 1. Maximum	3670	4740	4000	4080	4480	a	+ 330
	0·7 unter 1. Maximum	3610	4530	3880	3920	4350	a	+ 270
	am 1. Maximum	3570	4470	3870	3870	4370	a, b	+ 300

en- verschiebung verschiedener Triderivate.

	IV					V	VI			
	Verschiebung, berechnet aus zwei Diderivaten — einem Monoderivat					3 Diderivate — 3 Monoderivate	Bester Wert	Abweichung	Nächst bester Wert	Abweichung
Abweichung	a	b	c	Bester Wert	Abweichung					
	p-Xylol + o-Toluidin — Toluol	p-Xylol + m-Toluidin — Toluol	o-Toluidin + m-Toluidin — Anilin							
+ 910	6380	6640	5600	c	— 50	5420	IV c:	— 50 ~ — 2·8 %	V:	— 230 ~ — 4·1 %
+ 900	5600	5840	4920	c	— 80	4620	IV c:	— 80 ~ — 1·5 %	V:	— 380 ~ — 7·6 %
+ 1070	5510	5770	4710	c	— 200	4500	IV c:	— 200 ~ — 4·1 %	V:	— 410 ~ — 8·4 %
—	—	—	—	—	—	—		—		—
	m-Xylol + o-Toluidin — Toluol	m-Xylol + p-Toluidin — Toluol	o-Toluidin + p-Toluidin — Anilin							
+ 280	6130	7130	6340	c	+ 60	5910	IV c:	+ 60 ~ + 0·9 %	IV a:	— 150 ~ — 2·4 %
+ 300	5500	6490	5670	c	+ 70	5270	IV c:	+ 70 ~ + 1·3 %	IV a:	— 100 ~ — 1·8 %
+ 220	5360	6390	5480	c	— 20	5120	IV c:	— 20 ~ — 0·4 %	IV a.	— 140 ~ — 2·4 %
—	—	—	—	—	—	—		—		—
	p-Xylol + o-Chlor- toluol — Toluol	p-Xylol + m-Chlor- toluol — Toluol	o-Chlor- toluol + m-Chlor- toluol — Chlor- benzol							
+ 220	2970	3140	2520	a	+ 40	2340	IV a:	+ 40 ~ + 1·4 %	IV b:	+ 210 ~ + 7·2 %
+ 390	2680	2810	2290	a	+ 90	1990	IV a:	+ 90 ~ + 3·5 %	IV b:	+ 220 ~ + 8·5 %
+ 370	2670	2870	2310	a	+ 160	2100	IV a:	+ 160 ~ + 6·4 %	IV c:	— 200 ~ — 8·0 %
+ 420	2520	2680	2170	a	+ 40	1790	IV a:	+ 40 ~ + 1·6 %	IV b:	+ 200 ~ + 8·1 %
	m-Xylol + p-Chlor- toluol — Toluol	m Xylol + o-Chlor- toluol — Toluol	o-Chlor- toluol + p-Chlor- toluol — Chlor- benzol							
+ 210	3260	2720	2890	c	— 50	2460	IV c:	— 50 ~ — 1·7 %	III c, IV b:	± 215 ~ ± 7·5 %
+ 300	3010	2580	2590	b, c	— 90	2190	IV b, c:	— 90 ~ — 3·4 %	IV c, b:	—
+ 290	3020	2520	2610	c	+ 20	2250	IV c:	+ 20 ~ + 0·8 %	IV b:	— 70 ~ — 2·7 %
+ 400	2840	2310	2540	c	+ 40	1950	IV c:	+ 40 ~ + 1·6 %	IV b:	— 190 ~ — 7·9 %
	o-Xylol + m-Xylol — Toluol	o-Xylol + p-Xylol — Toluol	m-Xylol + p-Xylol — Toluol							
- 130	2380	2630	2900	b	— 50	2200	IV b:	— 50 ~ — 1·9 %	III a:	+ 130 ~ + 4·8 %
- 220	2310	2410	2630	b	— 80	2010	IV b:	— 80 ~ — 3·3 %	IV a:	— 180 ~ — 7·2 %
- 160	2240	2390	2640	b	— 50	2030	IV b:	— 50 ~ — 2·0 %	III a:	+ 160 ~ + 6·6 %
- 670	1980	2190	2480	a	+ 80	1600	IV a:	+ 80 ~ + 4·2 %	IV b:	+ 290 ~ + 10·6 %
	m-Xylol + m-Xylol — Toluol	wie a	wie a							
- 940	2650	—	—	—	+ 510	2200	V:	+ 60 ~ + 2·8 %	IV:	+ 510 ~ + 23·8 %
- 800	2530	—	—	—	+ 400	2130	V:	0 ~ 0 %	IV:	+ 400 ~ + 18·8 %
- 860	2490	—	—	—	+ 500	2130	V:	+ 140 ~ + 7·0 %	IV:	+ 500 ~ + 25·1 %
- 1210	2270	—	—	—	+ 620	1680	V:	+ 30 ~ + 1·8 %	IV:	+ 620 ~ + 37·6 %
	o-Dichlor- benzol + m-Dichlor- benzol — Chlor- benzol	o-Dichlor- benzol + p-Dichlor- benzol — Chlor- benzol	m-Dichlor- benzol + p-Dichlor- benzol — Chlor- benzol							
180	3660	4170	4120	c	+ 80	3560	IV c:	+ 80 ~ + 2·0 %	IV b:	+ 130 ~ 3·2 %
330	3340	3740	3820	b	+ 70	3080	IV b:	+ 70 ~ + 1·9 %	IV c:	+ 150 ~ 4·1 %
270	3270	3700	3740	b	+ 90	3090	IV b:	+ 90 ~ + 2·5 %	IV c:	+ 130 ~ 3·6 %
300	3270	3770	3770	b, c	+ 200	3170	IV b, c:	+ 200 ~ + 5·6 %	IV b, c:	—

Die Tabellen 3 und 4 enthalten in der

I. Kolumne: In der ersten Spalte den Substanznamen, in der zweiten den log k, für den die Lagenänderung $\Delta \nu$ gemessen bzw. berechnet wurde, und in der dritten Spalte die gemessene Verschiebung $\Delta \nu$ der Absorptionsbande des Triderivats, bezogen auf die Lage der Absorptionsbande des unsubstituierten Benzols für entsprechenden Wert von log k (alles in Heptanlösung).

II. Kolumne: Den durch Addition der Verschiebung von drei Monoderivaten berechneten Wert.

III. Kolumne: In Spalte 1 bis 3 die additiv aus einem Di- und einem Monoderivat berechneten Verschiebungen und von diesen in Spalte 4 denjenigen Wert, welcher die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zeigt.

IV. Kolumne: Dasselbe für die Berechnung aus zwei Di- minus einem Monoderivat.

V. Kolumne: Die durch Addition von drei Di- und Subtraktion von drei Monoderivaten berechnete Bandenverschiebung. In der letzten Kolumne ist angegeben, welche der so berechneten Werte der gemessenen Verschiebung am nächsten kommen, und zwar enthält diese Kolumne ebenso wie die Spalten III, 4 und IV, 4 die Abweichungen von dem experimentellen Wert in cm^{-1} (bzw. auch in Prozenten der gemessenen Verschiebung).

Aus Tabelle 3 ergibt sich z. B. für 1,3,4-Xylenol, dass der in II berechnete Verschiebungswert erheblich zu gross ist; auch die Werte der Kolumne III sind stets zu gross, doch zeigt die Berechnung aus Toluol und *o*-Kresol nur geringe Abweichungen. Bessere Übereinstimmung zeigen im allgemeinen die Daten der Kolumne IV, welche auch den besten Wert (IV, c) enthält; die fünfte Kolumne schliesslich liefert zu kleine Verschiebungen. Das lässt sich nur so deuten: Die Substituenten am Benzol beeinflussen sich gegenseitig stets derart, dass der Einfluss jedes einzelnen Substituenten auf die Lage der Bande geringer ist als in den Monoderivaten (zu grosse Werte in Kolumne II, III und oft auch in IV sowie nach den früheren Messungen an Diderivaten); diese Wechselwirkung zwischen zwei Substituenten wird durch die Anwesenheit eines dritten Substituenten herabgesetzt (zu kleine Werte in V). Daraus, dass die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert durch IV, c und III, b gegeben ist, folgt schliesslich, dass der Einfluss der polaren OH-Gruppe auf die anderen Substituenten grösser ist als der Einfluss der weniger polaren CH_3-Gruppen

aufeinander und dass die Wechselwirkung zwischen zwei Substituenten mit zunehmender Entfernung der beiden Gruppen voneinander abnimmt. Solche Gesetzmässigkeiten zeigen sich bei allen Substanzen, so dass sich allgemein sagen lässt: Die Wechselwirkung zwischen zwei Substituenten ist um so grösser, je geringer ihre wechselseitige Entfernung und je stärker ihr polarer Charakter ist; und zwar ist die Wirkung von OH auf CH_3 in *p*-Stellung etwa von derselben Grösse wie von CH_3 auf CH_3 in *o*-Stellung. Die Anwesenheit eines dritten Substituenten setzt die Wechselwirkung zwischen zwei Substituenten herab. Besonders gross ist dieser Einfluss des dritten Substituenten dann, wenn er zwischen zwei in *m*-Stellung zueinander befindlichen Gruppen steht, da dann zu der (in diesem Falle besonders grossen) Induktionswirkung des dritten Substituenten noch dessen abschirmender Einfluss auf die Felder der beiden anderen Gruppen tritt.

Weitere Untersuchungen solcher Triderivate in polaren Lösungsmitteln (Äther, Alkohole, Halogenalkyle) sollen Aufschluss darüber geben, wie die Wechselwirkung zwischen mehreren Substituenten auf eine Induktion durch die Benzol$-C-C$-Bindungen hindurch und auf eine Feldwirkung durch den Aussenraum zu verteilen ist, da der letztgenannte Effekt in polaren Lösungsmitteln infolge der Solvatation weitgehend aufgehoben sein muss.

b) Bei den Nitrilen und Isonitrilen (siehe Fig. 16 bis 21) versagen die in der I. Mitteilung aufgestellten Gesetzmässigkeiten sowohl bezüglich der Struktur als auch bezüglich der Additivität der Bandenverschiebung. Die Abweichungen der aus den Monoderivaten berechneten Verschiebungen sind am geringsten für die *o*-Derivate, die Ausprägung der Oszillationsstruktur ist unabhängig von dem polaren Charakter des zweiten Substituenten und der Kurventyp der *p*-Verbindungen in allen Fällen ein völlig anderer als der der *o*- und *m*-Verbindungen, deren Absorptionskurven untereinander nur geringe Differenzen aufweisen. Dieselben Abweichungen zeigen sich sowohl bezüglich der Lage als auch der Struktur bei allen Nitroderivaten analog zur Parallelität der oben erwähnten Anomalien in den Dipolmomenten, so dass der Schluss nahe gelegt wird, auch die gleichmässigen Anomalien in der Absorption auf die besonders grossen Momente der Nitro-, Nitril- und Isonitrilgruppe zurückzuführen. Wie weit sich aus der Tatsache, dass die Absorptionsbanden aller *o*- und *m*-Derivate der Nitrile und Isonitrile grosse Ähnlichkeit mit der Bande des Benzonitrils und die aller *p*-Derivate bei beiden Substanzgruppen

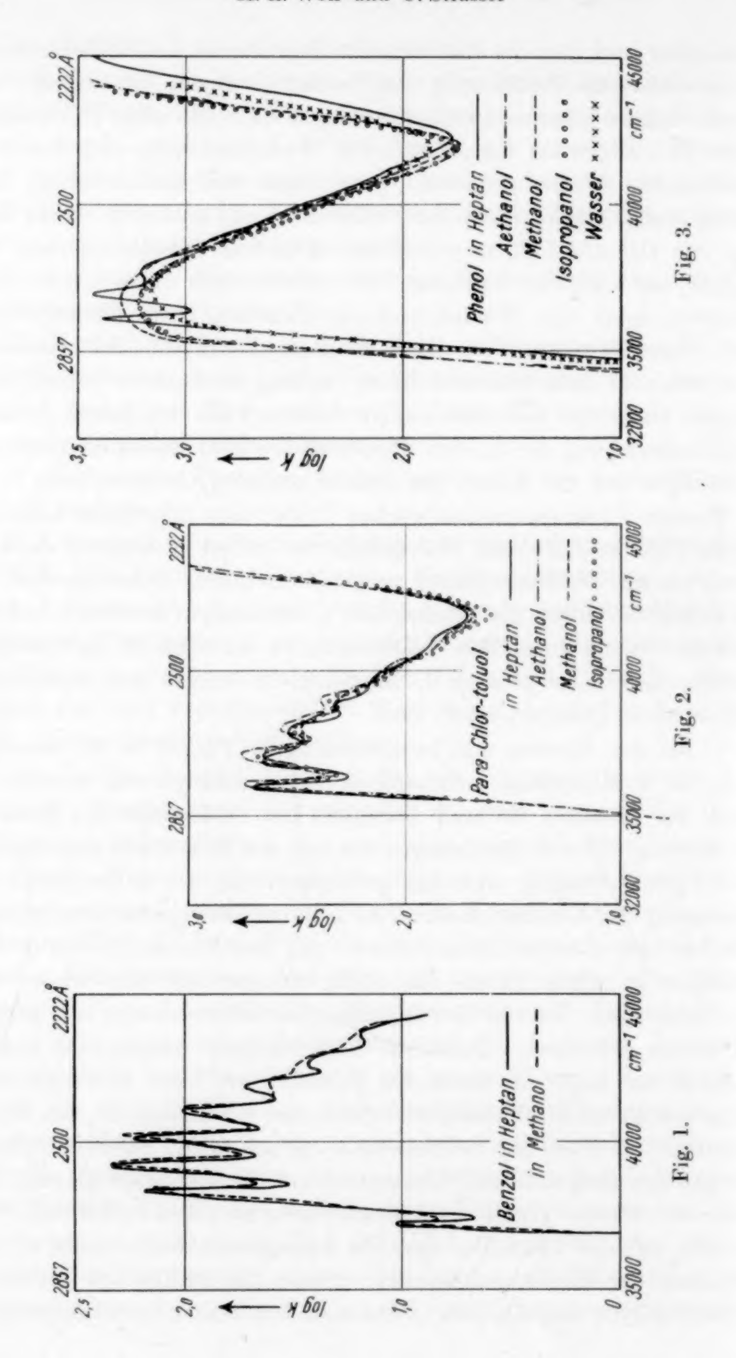


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

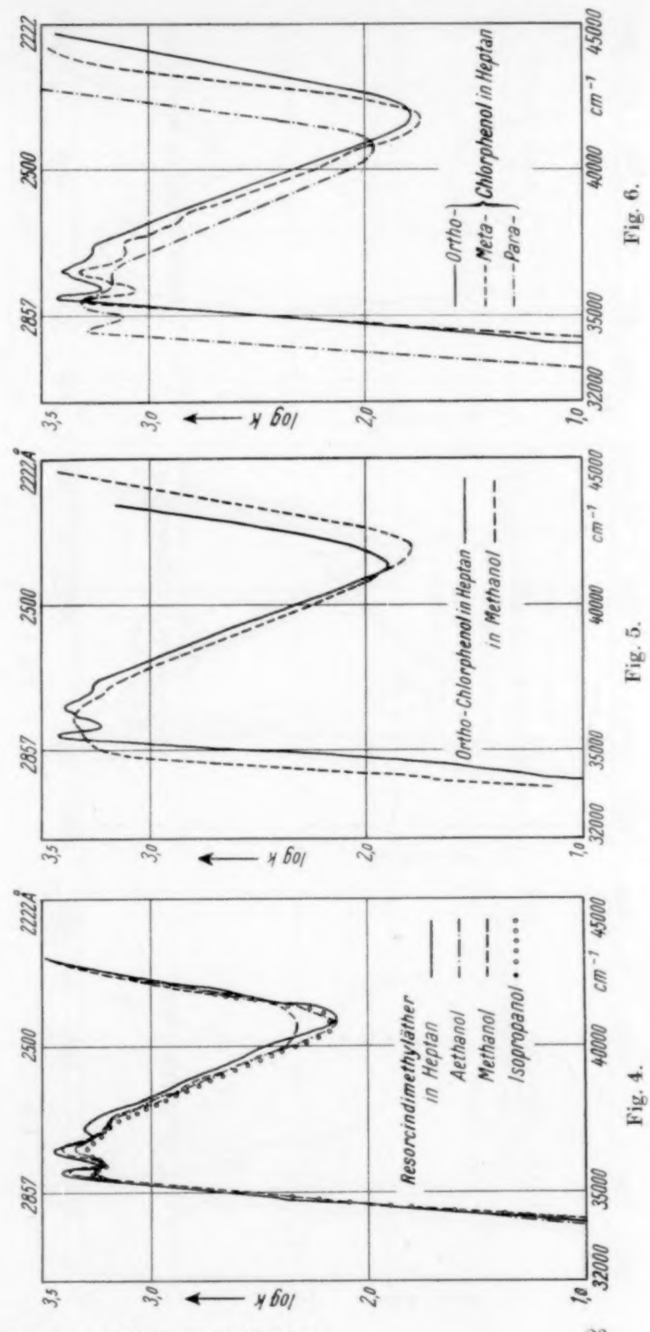


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

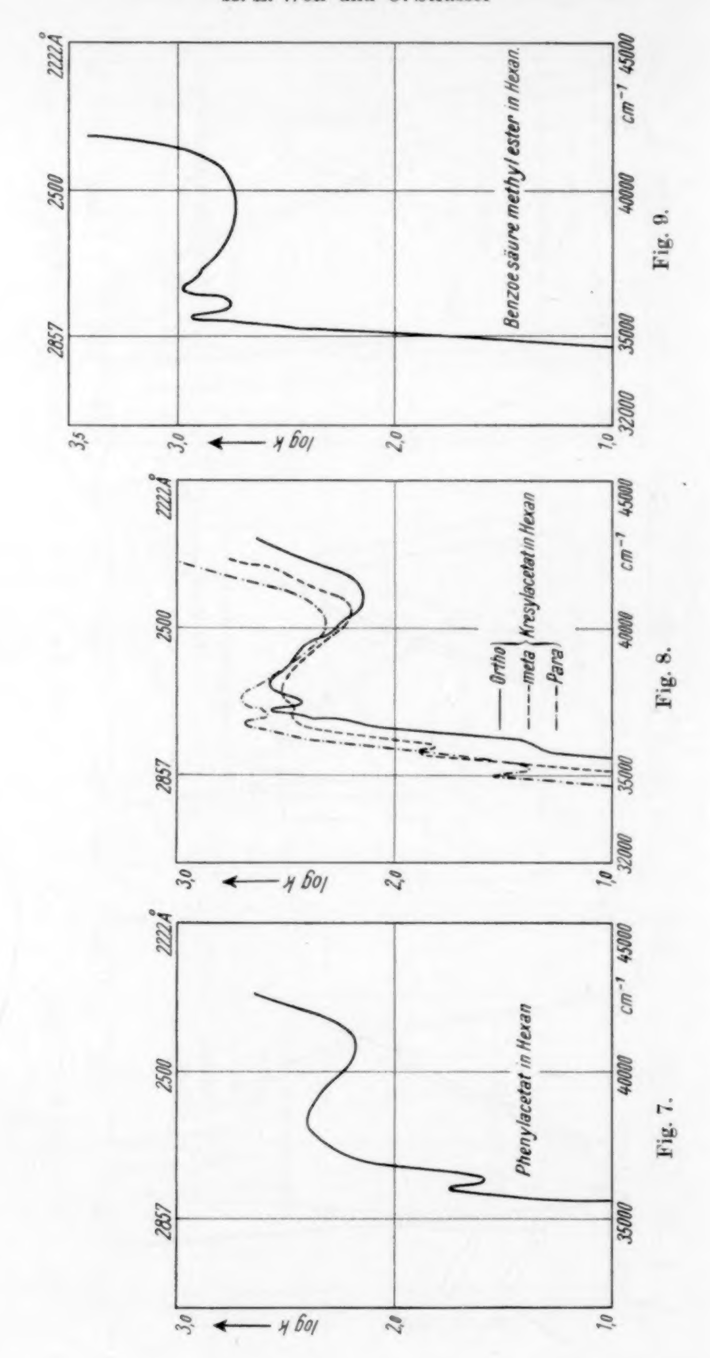


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

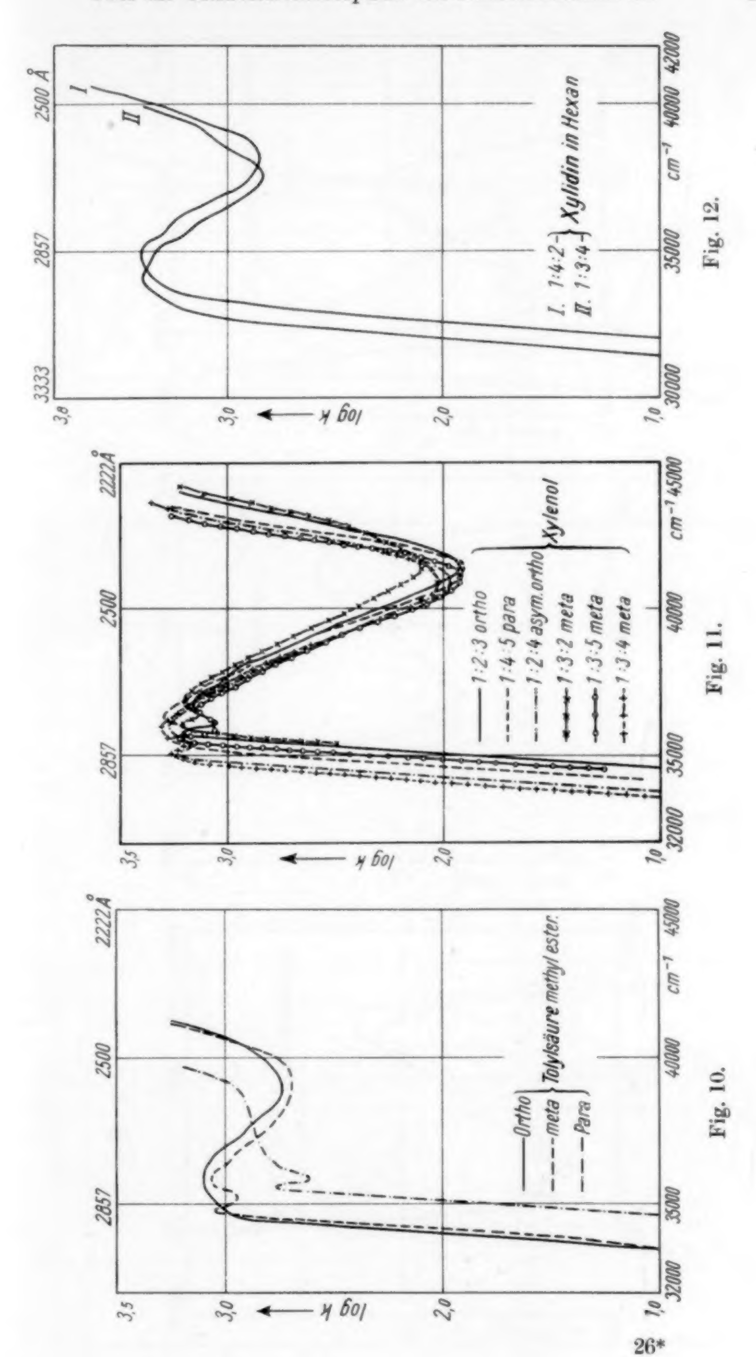


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

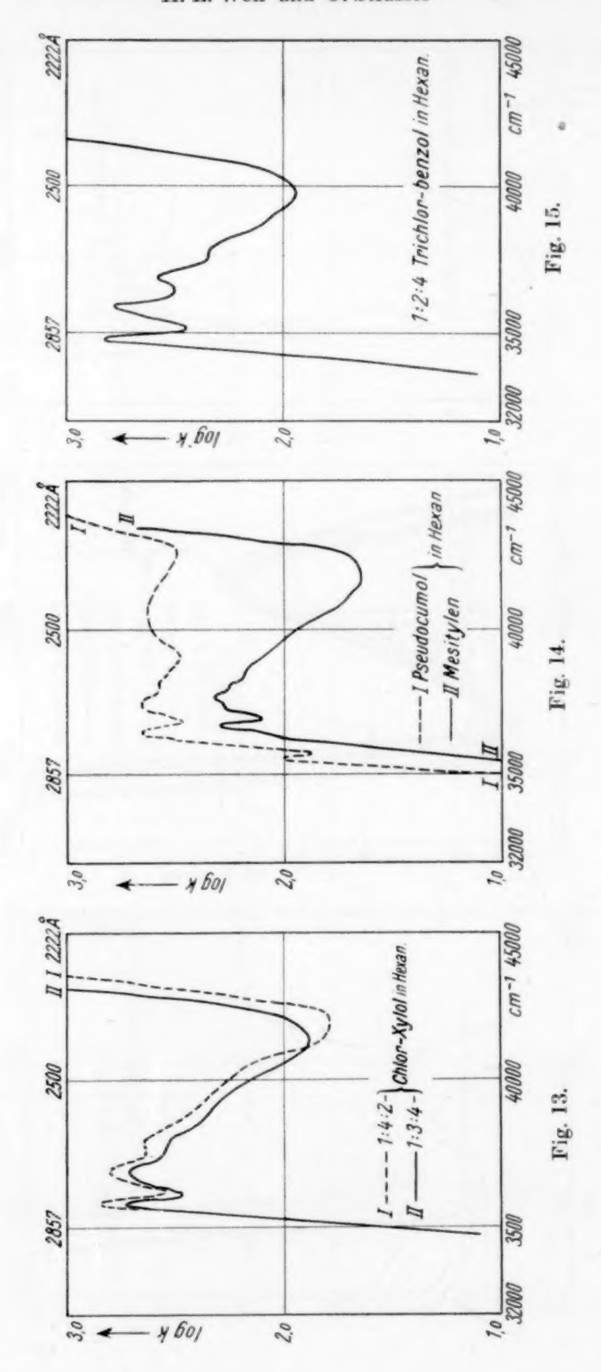


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

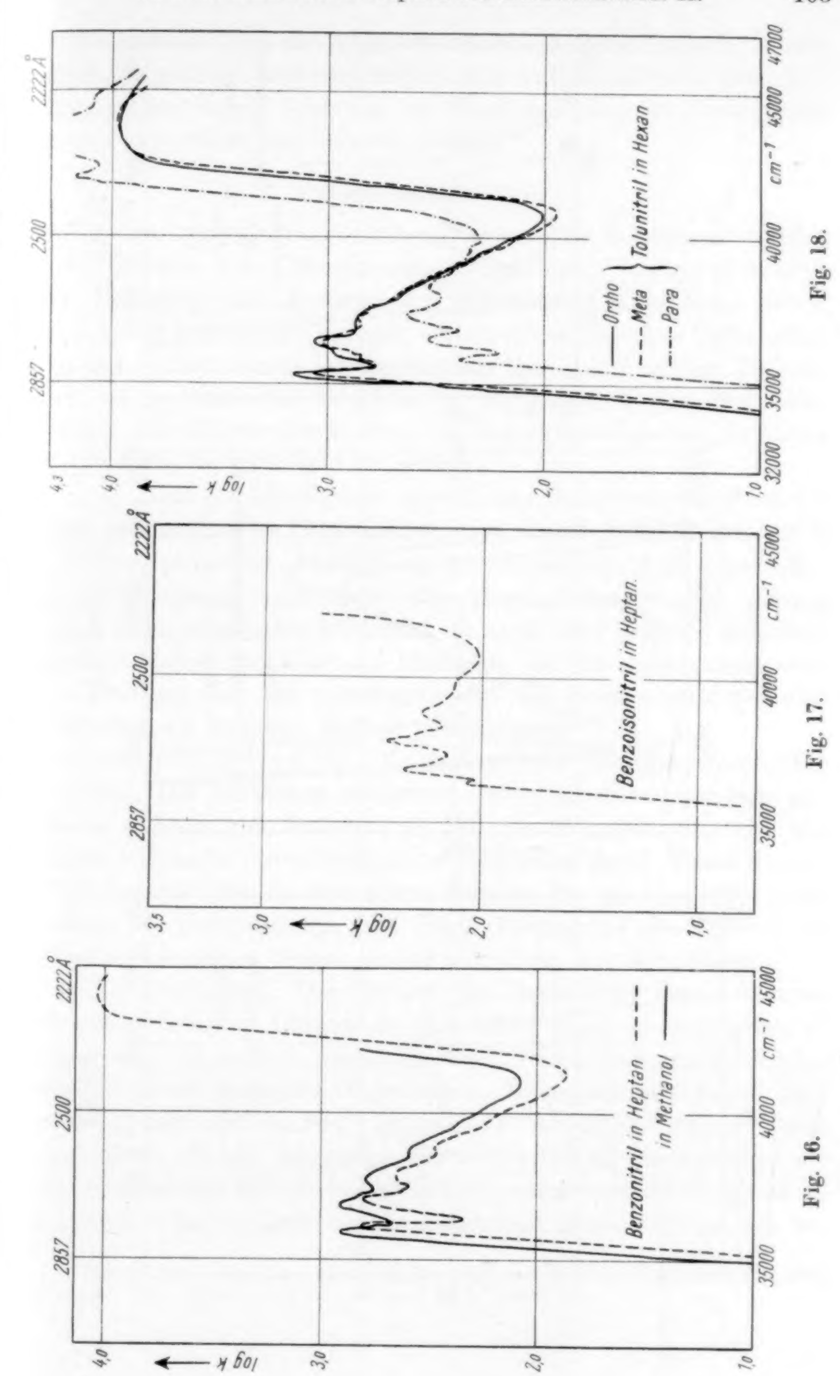


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

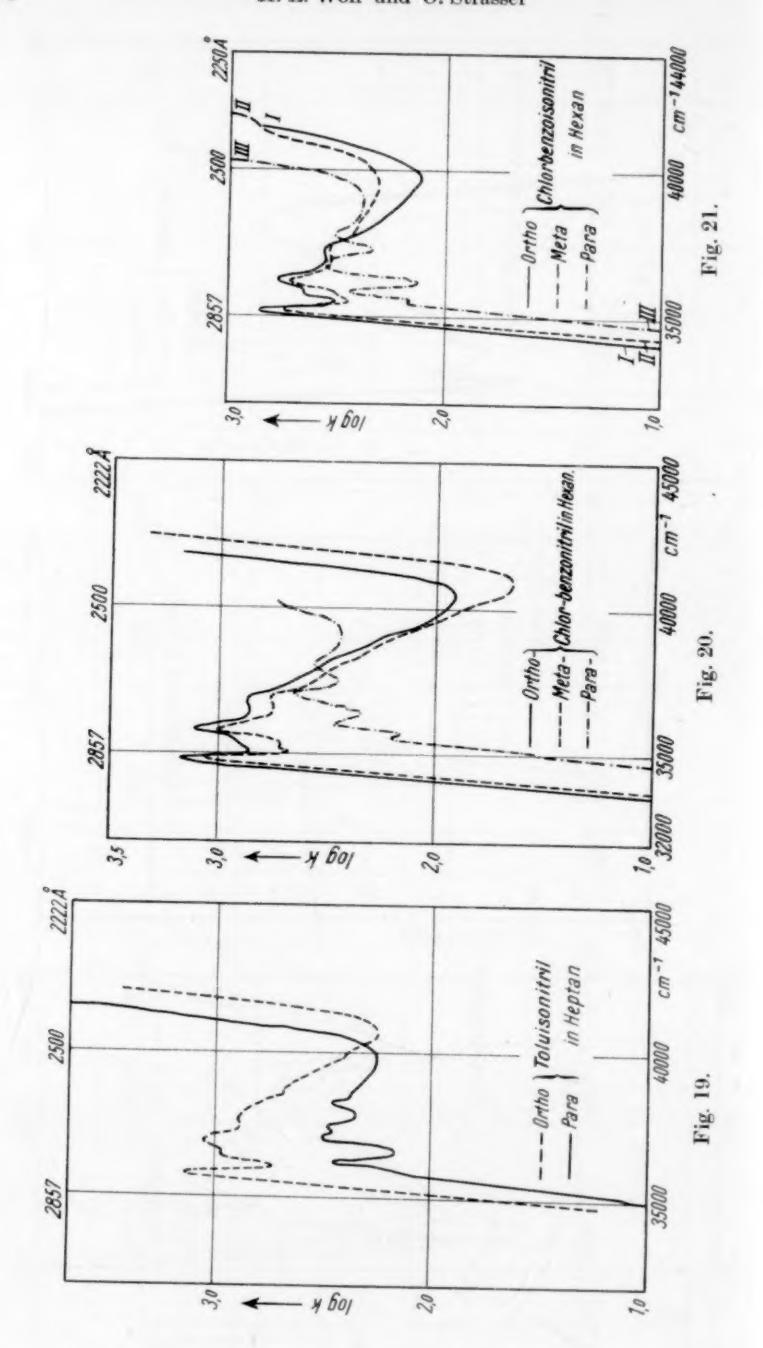


Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

dasselbe Aussehen wie die Kurve des Benzoisonitrils besitzen, weitergehende Folgerungen auf den elektrischen Aufbau der *CN*- bzw. *NC*-Gruppe ziehen lassen, lässt sich an Hand des bis jetzt vorliegenden Materials noch nicht mit Sicherheit sagen.

Experimenteller Teil.

Von den zu den Untersuchungen verwandten Substanzen wurden Benzol, Phenol, die Chlorphenole, Chlortoluole, Resorcindimethyläther, Tolunitrile und Xylenole von den Firmen Kahlbaum, Merck, Fränckel und Schuchardt bezogen und durch mehrfaches Umkristallisieren aus optisch reinen Lösungsmitteln bzw. durch öfteres Fraktionieren bei verschiedenen Drucken bis zur Konstanz der Absorption gereinigt. Die Chlorxylole wurden aus den entsprechenden Xylidinen über die Diazoverbindungen hergestellt.

o-, *m*- und *p*-Chlorbenzonitril: Durch Sandmeyer-Reaktion aus den entsprechenden Chloranilinen nach Angaben von Montague[1]).

Phenylisonitril: Darstellung aus Chloroform, Anilin und alkoholischer Kalilauge nach Nef. Die Heptanlösungen sind anfangs schwach blau, nach etwa 4 Stunden deutlich blau gefärbt; innerhalb dieser Zeit bleiben Struktur und Intensität der Absorption im wesentlichen konstant, nur der ansteigende Ast der Absorptionskurve wird allmählich nach längeren Wellen verschoben.

o- und *p*-Toluisonitril: Nach Nef[2]) aus Toluidin, Chloroform und Alkali. Die Ausbeuten hängen im wesentlichen von der richtigen Kühlung während der Reaktion ab (50° bis 60°); ferner ist hier wie bei allen folgenden Darstellungen die Reinigung durch Wasserdampfdestillation tunlichst zu vermeiden, dagegen für ein besonders gutes Trocknen der Ätherauszüge und (nach Abdampfen des Äthers) der Rückstände Sorge zu tragen (eventuell in der Trockenpistole).

m-Toluisonitril: Der Versuch der Darstellung von *m*-Toluisonitril aus *m*-Toluidin, Chloroform und Alkali ergab ein rotbraunes Öl mit nur sehr schwachem Isonitrilgeruch. Durch Vakuumdestillation wurde ein dickes, farbloses Öl gewonnen. Siedepunkte: 8·5 mm: 130° bis 156°; 10 mm: 136° bis 166°; 14 mm: 174° bis 176°; 15 mm: 176° und 18 mm: 180°. Da der Isonitrilgeruch fehlte und die Siedepunkte abnorm hoch lagen, wurde die Substanz nicht weiter untersucht, zumal die Absorption in keiner Weise der eines einfachen Benzolderivats ähnelte.

---

[1]) Montague, Rec. Trav. chim. **19**, 50. 1905. [2]) Nef, Lieb. Ann. **270**, 309, 320. 1892.

o-, *m*- und *p*-Chlorbenzoisonitrile: Die *p*-Verbindung war bereits von Ch. K. Ingold[1]) aus *p*-Chloranilin, Chloroform und Alkali dargestellt worden. Wir benutzten folgendes Verfahren: 25 g *p*-Chloranilin werden in 60 g Chloroform gelöst und warm zu einer Lösung von 50 g KOH in 200 cm³ 96%igen Alkohol tropfenweise zugegeben; eine heftige Reaktion setzt ein, wobei die Temperatur auf 60° zu halten ist (zu starkes Kühlen ist unbedingt zu vermeiden!). Während der Reaktion scheidet sich aus der gelben, später rotbraunen Flüssigkeit ein weisser Brei ab (KCl). Nach beendigter Reaktion wird sofort auf dem Wasserbad Alkohol und überschüssiges Chloroform abdestilliert und das KCl in etwa 800 bis 1000 cm³ kaltem Wasser gelöst. Das Öl und die wässerige Lösung werden getrennt ausgeäthert und der Extrakt nach dem Trocknen eingeengt. Der hinterbleibende rote, kristalline Rückstand wird nach scharfem Trocknen (in der Trockenpistole über P_2O_5) bei ungefähr 60° sublimiert, wobei lange weisse Nadeln erhalten wurden, welche monatelang ohne Verfärbung haltbar waren; Schmelzpunkt 71·5°. Analog wurden aus *o*- und *m*-Chloranilin die *o*- und *m*-Chlorisonitrile dargestellt. Siedepunkt der *o*-Verbindung: 95° bei 15 mm (Schmelzpunkt etwa 17° bis 20°). Siedepunkt der *m*-Verbindung: 92° bei 16 mm; farblose Flüssigkeit, die bei ungefähr 20° zu blassgrünen Nadeln erstarrt, welche nach einigen Stunden zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen.

Die Kresylacetate und Tolylsäureester wurden freundlicherweise von Herrn H. L. Donle, der sie, wie früher beschrieben wurde[2]), dargestellt hatte, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 5. Benzonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	R_{12}	$P'_1 + P''_{UR_1}$
Benzol	—	2·280	1·47570	0·87644	26·63	25·123	—
1	0·01170	2·547	1·47585	0·87830	30·35	25·154	315·8
2	0·01570	2·638	1·47615	0·87900	31·52	25·184	309·3
3	0·01872	2·707	1·47625	0·87936	32·38	25·197	304·4
4	0·02245	2·793	1·47635	0·87988	33·42	25·217	299·9
5	0·02495	2·858	1·47665	0·88056	34·17	25·229	299·3
6	0·02971	2·965	1·47660	0·88108	35·39	25·249	290·6

$\mu' = 3·96 \pm 0·03$ $\quad {}_0P_1 = 359·3$ $\quad {}_0P''_{El_1} = 30·3$ $\quad {}_0P'_1 + {}_0P''_{UR_1} = 329 \pm 5$

$\mu = 3·94$ $\quad {}_0P''_{UR_1} \simeq 4·4$ $\quad {}_0P'_1 = 324·6$

1) Ch. K. Ingold, Chem. Ztrblt. **1924**, I, 1187. 2) Z. physikal. Ch. (B) 14, 326. 1931.

Tabelle 6. Metachlorbenzonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	R_{12}	$P_1' + P_{UR_1}''$
Benzol	—	2·280	1·4756	0·87650	26·63	25·102	—
1	0·00962	2·442	1·4761	0·88044	28·99	25·191	237·0
2	0·01051	2·455	1·4762	0·88082	29·17	25·201	234·6
3	0·01550	2·541	1·4765	0·88288	30·35	25·252	232·5
4	0·01907	2·600	1·4763	0·88434	31·15	25·270	239·3
5	0·02520	2·704	1·4768	0·88694	32·49	25·337	225·1

$\mu' = 3·41$ $\quad {}_0P_1 = 278·2$ $\quad {}_0P_{El_1}'' = 34·2$ $\quad {}_0P_1' + {}_0P_{UR_1}'' = 244 \pm 3$

$\mu = 3·38$ $\quad {}_0P_{UR_1}'' \simeq 5·1$ $\quad {}_0P_1' = 238·9$

Tabelle 7. Parachlorbenzoisonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	R_{12}	$P_1' + P_{UR_1}''$
Benzol	—	2·280	1·47560	0·87650	26·63	25·102	—
1	0·01519	2·380	1·47640	0·88236	28·20	25·258	94·4
2	0·01663	2·383	1·47640	0·88300	28·25	25·266	88·8
3	0·01865	2·400	1·47675	0·88352	28·51	25·305	91·1
4	0·02295	2·429	1·47690	0·88536	28·94	25·339	91·7
5	0·02592	2·450	1·47708	0·88656	29·25	25·371	92·2
6	0·02935	2·469	1·47730	0·88772	29·55	25·413	90·3

$\mu' = 2·14$ $\quad {}_0P_1 = 131·5$ $\quad {}_0P_{El_1}'' = 35·5$ $\quad {}_0P_1' + {}_0P_{UR_1}'' = 96 \pm 5$

$\mu = 2·08_5$ $\quad {}_0P_{UR_1}'' \simeq 5·3$ $\quad {}_0P_1' = 91$

Tabelle 8. Parachlorbenzonitril.

	c_1	ε	n_∞	ϱ	P_{12}	R_{12}	$P_1' + P_{UR_1}''$
Benzol	—	2·280	1·47555	0·87650	26·63	25·102	—
1	0·01014	2·377	1·47608	0·88062	28·09	25·193	136·2
2	0·01152	2·386	1·47606	0·88150	28·22	25·193	131·5
3	0·01176	2·388	1·47608	0·88142	28·26	25·202	130·8
4	0·01333	2·404	1·47616	0·88194	28·50	25·217	133·0
5	0·01473	2·416	1·47645	0·88268	28·67	25·239	130·3
6	0·01576	2·423	1·47642	0·88304	28·78	25·246	127·9
7	0·01762	2·446	1·47639	0·88394	29·10	25·254	133·1
8	0·02277	2·495	1·47676	0·88616	29·80	25·306	131·8
9	0·03174	2·579	1·47736	0·88964	29·98	25·404	129·0

$\mu' = 2·55$ $\quad {}_0P_1 = 170·8$ $\quad {}_0P_{El_1}'' = 34·3$ $\quad {}_0P_1' + {}_0P_{UR_1}'' = 136·5 \pm 6$

$\mu = 2·50_5$ $\quad {}_0P_{UR_1}'' \simeq 5·1$ $\quad {}_0P_1' = 131·4$

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung eines Normalluftkondensators und eines Teils der verwandten Quarzoptik, den Herren H. L. Donle und W. Herold für wertvolle Hilfeleistung zu Dank verpflichtet.

Kiel, 3. März 1933.

Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen.

Von

G. Herzberg und **E. Teller.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 33.)

Es werden die Auswahlregeln für die Schwingungsquantenzahlen bei Elektronenübergängen mehratomiger Moleküle diskutiert. Die Anwendung des FRANCK-CONDON-Prinzips ergibt in erster Näherung, dass bei Absorption vom schwingungslosen Grundzustand aus diejenigen Banden intensiv auftreten, bei denen nur totalsymmetrische Schwingungen angeregt werden. Für die schwach auftretenden Übergänge, bei denen sich auch Quantenzahlen von nicht totalsymmetrischen Schwingungen ändern, gilt unter der Voraussetzung, dass die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit von der Kernlage unabhängig ist, die folgende Auswahlregel: Die Transformationseigenschaften der Schwingungseigenfunktionen von Anfangs- und Endzustand müssen dieselben sein. Es zeigt sich jedoch, dass in manchen Fällen die Änderung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit mit der Kernlage eine wesentliche Rolle spielt. Denn bei mehratomigen Molekülen können die Symmetrieeigenschaften durch Kernverrückungen geändert werden, und dadurch wird das schwache Auftreten von Elektronenübergängen, die bei der ursprünglichen Molekülsymmetrie verboten sind, möglich. In diesen schwachen Banden kommen, falls keine Entartungen vorliegen, nur solche Schwingungsübergänge vor, die bei erlaubten Elektronenübergängen verboten sind. Die für Elektronenübergänge geltenden Auswahlregeln werden ebenfalls kurz diskutiert. Am Schluss werden einige Beispiele (unter anderen besonders CH_3J) besprochen.

A. Allgemeines.

§ 1. Einleitung.

Die Struktur der Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle ist so viel komplizierter als die der zweiatomigen, dass diese Spektren erst in ganz wenigen Fällen gedeutet werden konnten. Die meisten Deutungen haben dabei nicht die Sicherheit, wie man sie heute bei zweiatomigen Molekülen gewohnt ist. Diese Schwierigkeiten sind zu einem grossen Teil in der verwickelten Schwingungsstruktur bei mehratomigen Molekülen begründet. Im folgenden möchten wir zur Unterstützung bei solchen Analysen einige theoretische Auswahlregeln angeben.

Wir beschränken uns in der vorliegenden Arbeit auf folgenden Fall: Die potentielle Energie weist bei einer bestimmten Kernlage ein

relativ tiefes Minimum auf und die Verrückungen der Kerne sind nicht so gross, dass das Molekül in eine andere Gleichgewichtslage umklappen kann; unter anderem sind also auch die Fälle von unserer Behandlung ausgeschlossen, bei denen frei drehbare Gruppen auftreten.

Von der Rotation des Moleküls sehen wir ab. Zwar wird ihr Einfluss, z. B. auf die Auswahlregeln, bei mehratomigen Molekülen noch grösser sein als bei zweiatomigen, aber ihre Wirkung wird immerhin gegen die Wirkung der Oszillation zurücktreten. Wir werden die Rotationsstruktur nur gelegentlich dazu benutzen, um aus ihr die Lage des elektrischen Moments im Molekül entnehmen zu können (z. B. ∥- oder ⊥-Banden bei Molekülen mit einer Symmetrieachse).

Bei der Diskussion der Schwingungsstruktur ist für die praktische Anwendung die Erweiterung des FRANCK-CONDONschen Prinzips auf mehratomige Moleküle am wesentlichsten. Eine solche Erweiterung ist qualitativ schon verschiedentlich versucht worden[1]). Sie soll hier etwas genauer durchgeführt werden. Ausserdem werden wir noch weitere Auswahlregeln, die sich aus den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ergeben, ableiten und ausführlich diskutieren. Dabei müssen auch die Auswahlregeln für die Elektronenübergänge, soweit sie auf der Symmetrie des Moleküls beruhen, mitbesprochen werden, da es sich zeigen wird, dass sich eine verschiedene Schwingungsstruktur für verschiedenartige Elektronenübergänge ergibt.

Zum besseren Verständnis des Folgenden halten wir es für notwendig, die Symmetrieeigenschaften der Elektronen- und Schwingungseigenfunktionen, soweit wir sie brauchen, nochmals ganz kurz zusammenzustellen, obwohl sie nach den Arbeiten von BRESTER[2]), HUND[3]), DENNISON[4]), WIGNER[5]), PLACZEK[6]) u. a. schon bekannt sind.

Es ist wohl kaum nötig zu betonen, dass äussere Einflüsse, die die Symmetrie des Moleküls ändern (Stösse, starke Felder), eine Durchbrechung der hier abgeleiteten Auswahlregeln hervorrufen können.

---

[1]) Z. B.: G. HERZBERG, Trans. Farad. Soc. **27**, 378. 1931. H. C. UREY und H. JOHNSTON, Physic. Rev. **38**, 2131. 1931. [2]) C. I. BRESTER, Z. Physik **24**, 324. 1924. [3]) F. HUND, Z. Physik **43**, 805. 1927. [4]) D. M. DENNISON, Rev. Mod. Phys. **3**, 280. 1931. [5]) C. WIGNER, Nachr. Götting. Ges. **1930**, 133. [6]) G. PLACZEK, Leipziger Vorträge **1931**, 71.

§ 2. Erweiterung des Franck-Condon-Prinzips.

Nach dem ursprünglichen Franckschen Prinzip können sich die Kernlagen und Geschwindigkeiten im Moment des Elektronensprungs nicht ändern. Befanden sich die Kerne im Anfangszustand in ihrer Gleichgewichtslage, so bilden diese Kernlagen im Endzustand einen Umkehrpunkt der Schwingungsbewegung. Ist daher bei einem mehratomigen Molekül die Symmetrie der Gleichgewichtslage im Anfangs- und Endzustand dieselbe, so folgt unmittelbar, dass nur solche Schwingungen angeregt werden, bei denen während des ganzen Schwingungsvorgangs die Symmetrie erhalten bleibt (totalsymmetrische Schwingungen). Man sieht leicht, dass dies auch gilt, wenn im Anfangszustand nur totalsymmetrische Schwingungen angeregt waren. Ist die Symmetrie in beiden Zuständen verschieden, so können nur solche Schwingungen angeregt werden, bei denen die den beiden Zuständen gemeinsamen Symmetrieeigenschaften während des Schwingungsvorgangs erhalten bleiben. Das legt schon nahe, dass immer nur diese gemeinsamen Symmetrieelemente zu betrachten sind, was auch im folgenden geschehen wird.

Unter Berücksichtigung der Condonschen quantenmechanischen Erweiterung können in der Nähe der durch das ursprüngliche Francksche Prinzip erlaubten Banden noch weitere Banden auftreten. Man hat daher einmal Serien von Banden zu erwarten, die totalsymmetrischen Schwingungen entsprechen und deren Intensitätsmaximum ähnlich wie bei zweiatomigen Molekülen an der Stelle liegt, die dem ursprünglichen Franckschen Prinzip entspricht. Dazu kommt aber bei mehratomigen Molekülen noch die Möglichkeit, dass sich auch die Quantenzahlen nicht-totalsymmetrischer Schwingungen bei dem Elektronenübergang ändern können. Die Intensität solcher Banden ist aber jedenfalls bei Absorption vom schwingungslosen Zustand aus beträchtlich geringer. In bezug auf die Intensitäten dieser nicht-totalsymmetrischen Schwingungen entspricht nämlich der Elektronenübergang des mehratomigen Moleküls bei zweiatomigen Molekülen einem solchen bei dem in beiden Elektronenzuständen die Gleichgewichtslage denselben Kernabstand hat[1]). Nach dem Franckschen Prinzip kann in diesem Falle bei einem Über-

[1]) Man sieht das ohne weiteres bei Knickschwingungen von linearen oder ebenen Molekülen ein. Es ist aber auch für andere nicht-totalsymmetrische Schwingungen klar.

gang vom schwingungslosen Anfangszustand aus nur die 0—0-Bande auftreten. Wenn die Schwingungsfrequenzen in den beiden Elektronenzuständen übereinstimmen, so tritt auch nach der CONDONschen Formel diese Bande allein auf[1]). Wenn aber die Frequenzen verschieden sind, so können bei dem Elektronenübergang gleichzeitig auch Schwingungen angeregt werden, und zwar verhält sich, wie die Rechnung zeigt, die Intensität der 0—0-Bande zu der Summe der Intensitäten sämtlicher Banden dieses Elektronenüberganges wie das geometrische Mittel der Schwingungsfrequenzen in beiden Elektronenzuständen zu ihrem arithmetischen Mittel. D. h. aber, dass selbst im extremen Fall, wenn die Frequenzen sich wie 1:2 verhalten[2]), die Intensität der 0—0-Bande 94·4% der Gesamtintensität ausmacht und nur 5·6% auf Banden $v'' = 0$, $v' \neq 0$ entfällt. Ähnliches gilt für die nicht-totalsymmetrischen Schwingungen bei mehratomigen Molekülen. Sie werden auch, falls sie im Anfangselektronenzustand nicht angeregt waren, mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit im Endzustand auftreten, je grösser der Unterschied der entsprechenden Frequenzen ist[3]); aber ihre Intensität bleibt selbst bei grossen Frequenzunterschieden recht klein. Dies ist bei der Analyse und Deutung von ultravioletten Absorptionsspektren von besonderer Wichtigkeit.

Wenn schon im Anfangszustand mehrere Schwingungen, insbesondere auch solche, bei denen sich die Symmetrie des Moleküls ändert, angeregt waren, so gewinnt das Spektrum schon nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip ein wesentlich komplizierteres Aussehen, da dann das oben Gesagte nicht mehr gilt.

Die Schwingungsbewegung kann in diesem Falle dargestellt werden durch die Bewegung eines Punktes auf einer mehrdimensionalen Potentialfläche. Der Punkt beschreibt eine mehr oder weniger komplizierte LISSAJOUSsche Figur. Ein Elektronenübergang von einem solchen Zustand aus (z. B. Fluorescenz) erfolgt vorzugsweise von den Umkehrpunkten der Bewegung (Geschwindigkeit der Kerne = 0). Die Zahl der Umkehrpunkte ist 2^n, wo n die Anzahl der angeregten Normal-

[1]) Dies und das Folgende gilt unter der Annahme, dass die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit von der Kernlage unabhängig ist. [2]) Natürlich tritt bei zweiatomigen Molekülen bei übereinstimmenden Gleichgewichtslagen eine so starke Änderung der Schwingungsfrequenz wohl nie auf. [3]) Bei mehratomigen Molekülen müsste man an dieser Stelle statt von den Frequenzen besser von den bei den Verrückungen auftretenden Kräften reden. Denn wenn diese in beiden Elektronenzuständen verschieden sind, können die nicht-totalsymmetrischen Schwingungen auftreten, trotzdem sich dabei die Frequenzen nicht ändern müssen.

schwingungen ist[1]). Die Zahl der Umkehrpunkte gibt direkt die Zahl der Intensitätsmaxima in dem Fluorescenzspektrum, das durch Übergänge von dem betreffenden Zustand aus entsteht. Ausserdem ist aber hier wegen der komplizierten LISSAJOUSschen Figur das ganze Spektrum wesentlich komplizierter, als bei Absorption (oder Fluorescenz) vom schwingungslosen Zustand aus.

Ausser dem bisherigen allgemeinen Ergebnis, dass nicht-totalsymmetrische Schwingungen (in bezug auf die gemeinsamen Symmetrieelemente des oberen und unteren Zustands) bei Absorption vom schwingungslosen Zustand aus nur sehr schwach angeregt werden können, kann man auf Grund einer genaueren Diskussion der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen noch bestimmte Auswahlregeln ableiten, die auch in den genannten komplizierteren Fällen gelten. Diesen wollen wir uns jetzt zuwenden.

§ 3. Zerlegung der Übergangswahrscheinlichkeit in einen von der Elektronenbewegung und einen von der Kernschwingung abhängigen Faktor.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen hängt ab von dem entsprechenden Matrixelement (FOURIER-Komponente) des elektrischen Moments $\mathfrak{m}$[2])

$$\mathfrak{R} = \int \mathfrak{m}\, \Psi' \overline{\Psi''}\, d\tau; \tag{1}$$

Ψ' ist die Eigenfunktion des oberen und Ψ'' die des unteren Zustands. Da wir von der Rotation des Moleküls absehen wollen, müssen wir den Rotationsanteil der Eigenfunktion abspalten.

Wir nehmen also an, dass die Eigenfunktionen sich als Produkt aus zwei Faktoren darstellen lassen, von denen der eine nur von den Relativkoordinaten der Kerne und Elektronen, der andere nur von der räumlichen Lage des Moleküls abhängt:

$$\Psi = \psi_{\text{rel}} \cdot \psi_{\text{rot}}.$$

Der eine Faktor beschreibt also die innere Bewegung, der andere die Rotation. Es soll dabei die Relativbewegung auch von der Rotationsgeschwindigkeit unabhängig sein, d. h. ψ_{rel} soll von den Quantenzahlen von ψ_{rot} nicht abhängen. Dies bedeutet die Vernachlässigung der bei der Rotation auftretenden Kräfte (Zentrifugalkräfte, Corioliskräfte). Unter dieser Voraussetzung lässt sich leicht zeigen, dass die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus einem bestimmten Zu-

[1]) Beim zweiatomigen Molekül gibt es nur zwei Umkehrpunkte. [2]) Wir verwenden hier und im folgenden, soweit möglich, die von WEIZEL (Handbuch der Experimentalphysik, Erg.-Bd. I) benutzte Bezeichnungsweise.

stand Ψ in andere Zustände mit festem ψ_{rel}, aber beliebigem ψ_{rot} unabhängig von der Rotation im Anfangszustand ist und einfach erhalten werden kann, wenn man in (1) für Ψ den Faktor ψ_{rel} setzt[1]. Im folgenden soll immer nur diese Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten diskutiert werden. Wir rechnen also stets mit ψ_{rel}, für das wir von nun ab wieder Ψ schreiben wollen.

Um zu einer möglichst grossen Zahl von genähert geltenden Auswahlregeln zu gelangen, machen wir weitere Vernachlässigungen, deren Berechtigung wir später diskutieren wollen. Die erste Vernachlässigung I besteht in folgendem: Die Gesamteigenfunktion lässt sich in ein Produkt

$$\Psi = \psi_e \cdot \psi_v \tag{2}$$

zerlegen, wo ψ_e die Elektroneneigenfunktion im Felde der in einer bestimmten Lage festgehaltenen Kerne ist (Mehrzentrenproblem), und ψ_v die Schwingungseigenfunktion bezeichnet. Damit wird (1) zu

$$\mathfrak{R} = \int \mathfrak{m}\, \psi'_e \overline{\psi''_e}\, \psi'_v \overline{\psi''_v}\, d\tau; \tag{3}$$

$\mathfrak{m}$ lässt sich ohne Vernachlässigung zerlegen in $\mathfrak{m} = \mathfrak{m}_k + \mathfrak{m}_e$, wo $\mathfrak{m}_e$ das Moment der Elektronen, $\mathfrak{m}_k$ das der Kerne ist. (3) zerfällt daher in zwei Summanden, deren einer

$$\int \psi'_v \overline{\psi''_v}\, \mathfrak{m}_k \int \psi'_e \overline{\psi''_e}\, d\tau$$

in der betrachteten Näherung I verschwindet, weil $\int \psi'_e \overline{\psi''_e}\, d\tau_e = 0$ ist, wenn $\psi'_e \neq \psi''_e$, was für Elektronenübergänge ja angenommen werden muss; denn die Elektroneneigenfunktionen für jede bestimmte Kernlage sind zueinander orthogonal[2]. Der andere nicht verschwindende Summand wird

$$\mathfrak{R} = \int \psi'_v \overline{\psi''_v}\, d\tau_k \int \mathfrak{m}_e \psi'_e \overline{\psi''_e}\, d\tau_e. \tag{4}$$

---

[1] Der Beweis, der hier nicht wiedergegeben werden soll, beruht auf der Vollständigkeit der Rotationseigenfunktionen. Es ist übrigens die Zerlegung in die Faktoren $\psi_{\mathrm{rel}} \cdot \psi_{\mathrm{rot}}$ nur dann möglich, wenn ψ_{rel} keinen mittleren Drehimpuls besitzt (Elektronendrehimpuls oder Drehimpuls der Oszillation). Doch lässt sich der eben ausgesprochene Satz auch auf solche Fälle verallgemeinern; man kann nämlich dann $\Psi = \sum_{i,k} a_{ik}\, \psi^i_{\mathrm{rel}}\, \psi^k_{\mathrm{rot}}$ setzen, wo die ψ^i_{rel} miteinander entartet sind und sich nur in der Richtung ihres „inneren" Drehimpulses unterscheiden, während die ψ^k_{rot} miteinander entartete Rotationseigenfunktionen sind, die mit den ψ^i_{rel} mit geeigneten Koeffizienten a_{ik} kombiniert werden müssen. Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten wird nun wieder unabhängig von der Rotation im Anfangszustand, wenn man im Endzustand auch über sämtliche Einstellungsmöglichkeiten des inneren Drehimpulses, d. h. über sämtliche miteinander entartete ψ^i_{rel} summiert.

[2] Vgl. W. Weizel, loc. cit., S. 177.

Das zweite Integral

$$\mathfrak{R}_e = \int \mathfrak{m}_e \psi_e' \overline{\psi_e''}\, d\tau \qquad (5)$$

ist das Matrixelement des elektrischen Momentes bei einer bestimmten Kernlage und sein Quadrat ist der Übergangswahrscheinlichkeit bei dieser Kernlage proportional.

Die Elektroneneigenfunktionen enthalten auch noch die Kernkoordinaten q als Parameter [wir schreiben $\psi_e(q)$]; somit hängt auch $\mathfrak{R}_e$ noch von q ab. Wir machen nun die weitere Vernachlässigung II, dass wir nur mit den Elektroneneigenfunktionen bei der Gleichgewichtslage im Anfangszustand $\psi_e(q_0)$ rechnen[1]. Dadurch wird $\mathfrak{R}_e$ von den Kernkoordinaten unabhängig, eine Annahme, die auch bei der Ableitung des Franck-Condon-Prinzips für zweiatomige Moleküle immer gemacht wird[2]. Der Vorteil, den wir dadurch erreichen, ist, dass das Kraftfeld der Kerne, in dem die Elektronenbewegung erfolgt, in der Ruhelage im allgemeinen eine höhere Symmetrie hat, als das Kraftfeld bei beliebigen Verrückungen der Kerne. Für $\psi_e(q_0)$ bekommen wir daher mehr Auswahlregeln, die dann, wenn wir $\psi_e(q)$ betrachten, in dem Masse durchbrochen werden, in dem die Symmetrie des Moleküls bei den Kernschwingungen verloren geht. Dieser letztere Punkt wird später ausführlich diskutiert werden.

Unter den Voraussetzungen I und II ist die Übergangswahrscheinlichkeit nunmehr bis auf numerische Faktoren und den Faktor $(\mathfrak{R}_e(q_0))^2$, der nur von der Art der beiden beteiligten Elektronenzustände abhängt, gegeben durch

$$\left(\int \psi_v' \overline{\psi_v''}\, d\tau\right)^2, \qquad (6)$$

hängt somit im wesentlichen ab von dem Integral über das Produkt der beiden Schwingungseigenfunktionen. Damit ist die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Ausdruck (5), der nur von der Elektronenbewegung und einen, der nur von der Schwingung (6) abhängt, zerlegt.

[1] Dass wir hier den Anfangszustand auszeichnen, hat seinen Grund darin, dass bei schwingungslosem Anfangszustand für die Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeiten nur das Verhalten der Eigenfunktionen in der Nähe der Gleichgewichtslage des Anfangszustands wesentlich ist. Es sei noch darauf hingewiesen, dass dabei die Abhängigkeit der potentiellen Energie der Kerne (und mithin auch die des Elektroneneigenwertes) von der Kernlage dieselbe bleibt wie vorher. Infolgedessen wird auch ψ_v durch die obige Annahme nicht geändert. Die Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktion von der Kernlage ist also in dieser Näherung unterdrückt, trotzdem die Abhängigkeit des Elektroneneigenwertes berücksichtigt ist.

[2] Vgl. z. B.: W. Weizel, loc. cit.

B. Unentartete Zustände.

§ 4. Symmetrie der Eigenfunktionen.

Wie bei zweiatomigen Molekülen, können auch bei mehratomigen Molekülen zu ein und demselben Zustand mehrere voneinander linear unabhängige Eigenfunktionen gehören. Der Zustand ist dann entartet. Solche Entartungen beruhen bekanntlich vor allem auf der Symmetrie des betreffenden Systems[1]). Es kann nämlich vorkommen, dass bei einer Symmetrieoperation die Eigenfunktion (die „Bahn") in eine andere übergeht, die sich nicht nur durch einen konstanten Faktor von der ersten unterscheidet[2]). Die Energie ist natürlich von der Ausübung einer Symmetrieoperation unabhängig und daher gehören also in einem solchen Fall zwei oder mehr Eigenfunktionen zum selben Eigenwert.

Im folgenden wollen wir uns zunächst auf Moleküle mit so niedriger Symmetrie beschränken, dass keine Entartungen auftreten. Das ist der Fall, wenn keine Drehachsen oder Drehspiegelachsen mit höherer Zähligkeit als 2 vorhanden sind (z. B. H_2O, H_2CO, ebenes C_2H_4, SO_2, CH_2Cl_2 und andere). In diesen Fällen, wo also nur Symmetriezentrum, Spiegelebenen oder zweizählige Drehachsen auftreten können, multiplizieren sich nämlich die Eigenfunktionen bei den einzelnen Symmetrieoperationen nur mit dem Faktor $+1$ oder -1[3]). Man bezeichnet sie entsprechend als symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der betreffenden Symmetrieoperationen[4]).

---

[1]) Wir sehen im folgenden vom Elektronenspin und überhaupt von der Entartung, die auf der Gleichheit der Teilchen beruht, ab. [2]) Bei einem linearen Molekül ist das z. B. im allgemeinen für eine Drehung um die Achse der Fall, wenn die Eigenfunktion mindestens eine Knotenebene durch die Achse hat (Π, Δ usw. Zustände). [3]) Dies folgt aus den von PLACZEK (Leipziger Vorträge 1931, 71) und TISZA (Z. Physik **82**, 48. 1933) angegebenen Tabellen. Der allgemeine Beweis ergibt sich daraus, dass unter den genannten Bedingungen alle Symmetrieoperationen miteinander vertauschbar sind, und das Quadrat einer jeden Symmetrieoperation die Einheit ist (die erste der beiden Voraussetzungen folgt übrigens aus der zweiten). Aus ersterem folgt, dass die irreduziblen Darstellungen reine Zahlen sind, aus letzterem, dass die Darstellungen aus lauter $+1$ und -1 bestehen. Die Eigenfunktionen transformieren sich also bei den Symmetrieoperationen nicht untereinander, sondern werden lediglich mit $+1$ oder -1 multipliziert. [4]) Diese Bezeichnungsweise ist nicht zu verwechseln mit der Bezeichnungsweise symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Kerne, wie sie von HUND (loc. cit.) benutzt wird.

Ist eine Eigenfunktion symmetrisch gegenüber allen vorhandenen Symmetrieelementen, so nennt man sie totalsymmetrisch.

Die nicht-totalsymmetrischen Eigenfunktionen lassen sich wieder in verschiedene Klassen einteilen, je nach den vorliegenden Symmetrieverhältnissen. Als Beispiel besprechen wir H_2CO. Dieses hat zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen[1]), die Molekülebene M und die Ebene S senkrecht dazu durch die $C-O$-Achse. Daher gibt es beim H_2CO vier Typen von Eigenfunktionen. Ausser den totalsymmetrischen, die wir mit ψ_{++} bezeichnen wollen, solche, die nur bezüglich M symmetrisch (ψ_{+-}), solche, die nur zu S symmetrisch (ψ_{-+}) und solche, die zu beiden antisymmetrisch sind (ψ_{--}).

Die grosse Einfachheit der hier betrachteten unentarteten Fälle beruht darauf, dass man jede Symmetrieoperation für sich, ohne Berücksichtigung der anderen, behandeln kann. Für gewisse Symmetrieoperationen geht das auch dann noch, wenn Symmetrieachsen von höherer Zähligkeit vorhanden sind[2]). Solche Symmetrieoperationen sind:

1. Spiegelung am Symmetriezentrum.

2. Falls eine Symmetrieachse ausgezeichnet ist, Spiegelung an einer dazu senkrechten Ebene.

3. Falls eine ausgezeichnete Achse von gerader Zähligkeit vorhanden ist, die Drehung um die Achse um den Winkel π.

Bei diesen drei Symmetrieoperationen multiplizieren sich die Eigenfunktionen einfach mit $+1$ oder -1, verhalten sich also symmetrisch oder antisymmetrisch, auch wenn sie entartet sind und sich bei Ausübung von anderen Symmetrieoperationen in komplizierterer Weise untereinander transformieren; die Auswahlregeln für den unentarteten Fall, die wir im folgenden ableiten wollen, gelten daher analog auch hier.

Als einfaches Beispiel für solche Entartungen wollen wir die linearen Moleküle, speziell die zweiatomigen Moleküle nennen, deren Eigenfunktionen sich immer bei einer Umdrehung um π um die Figurenachse nur mit $+1$ oder -1 multiplizieren. Bei zweiatomigen Molekülen mit gleichen Kernen und bei einigen mehr-

[1]) Ihre Schnittlinie ist eine zweizählige Symmetrieachse da das Nacheinanderausführen von zwei Spiegelungen mit einer Drehung um die Achse äquivalent ist.
[2]) Die Bedingung hierfür ist, dass die betreffende Symmetrieoperation mit allen übrigen Symmetrieoperationen vertauschbar ist, und dass ihr Quadrat die Einheit ergibt.

atomigen Molekülen (CO_2, C_2H_2) ist ausserdem noch ein Symmetriezentrum (und folglich eine zur Molekülachse senkrechte Symmetrieebene) vorhanden. Dies gibt Anlass zu der bekannten Einteilung der Molekülterme in gerade und ungerade. Die Eigenfunktionen, auch die entarteten, sind immer entweder symmetrisch (gerade) oder antisymmetrisch (ungerade) bei Spiegelung am Symmetriezentrum.

§ 5. Elektronenauswahlregeln.

Wenn die Voraussetzungen dafür, dass nur unentartete Zustände vorkommen (vgl. den vorigen Paragraphen) erfüllt sind, so kann man das Moment $\mathfrak{m}_e$ so in Komponenten zerlegen, dass diese bei Ausübung sämtlicher Symmetrieoperationen entweder ungeändert bleiben oder nur ihr Vorzeichen wechseln.

Bei H_2CO liegt z. B. eine dieser Komponenten in der Verbindungslinie $C-O$ (sie ist totalsymmetrisch), die zweite liegt senkrecht dazu in der Molekülebene (sie bleibt ungeändert bei Spiegelung an M und wechselt ihr Vorzeichen bei Spiegelung an S); die dritte Komponente liegt senkrecht zur Molekülebene (sie wechselt ihr Vorzeichen bei Spiegelung an dieser und bleibt ungeändert bei Spiegelung an S).

Die Elektronenauswahlregeln ergeben sich nun auf folgende Weise. Entsprechend Voraussetzung II setzt man im Matrixelement (5) die Kernkoordinaten (q_0) ein; dann zerlegt man das elektrische Moment in die eben beschriebenen Komponenten

$$\mathfrak{m}_e = \sum_\mu \mathfrak{m}_{e\mu} \qquad (\mu = 1,\ 2,\ 3).$$

Dadurch zerfällt $\mathfrak{R}_e$ in die Summanden $\mathfrak{R}_{e\mu}$, die man einzeln diskutieren kann. Es wird

$$\mathfrak{R}_{e\mu}(q_0) = \int \mathfrak{m}_{e\mu}\, \psi'_e(q_0)\, \overline{\psi''_e(q_0)}\, d\tau_e. \tag{7}$$

Dieses *Integral verschwindet nur dann nicht, wenn der Integrand* $\mathfrak{m}_{e\mu}\, \psi'_e\, \overline{\psi''_e}$ *sich bei allen in Frage kommenden Symmetrieoperationen mit* $+1$ *multipliziert*, denn der Wert des Integrals muss unabhängig von der Ausführung einer Symmetrieoperation sein. Es kommen dabei für kleine Schwingungen im Anfangszustand *sämtliche Symmetrieoperationen der Kernkonfiguration* q_0, d. h. des Anfangszustands in Frage, und nicht nur die gemeinsamen Symmetrieoperationen von Anfangs- und Endzustand. Dies folgt daraus, dass nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip, wie schon oben erwähnt, für die Übergangswahrscheinlichkeit nur das Verhalten der Eigenfunktionen in der Nähe der Kernlage q_0 wichtig ist. Für

grosse Schwingungen ist, wie wir später zeigen werden, vor allem die Voraussetzung II ohnehin unberechtigt und wir können daher nicht von Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten für sich reden[1]). In der hier betrachteten Näherung müssen also, damit eine Kombination möglich ist, $\psi'_e(q_0)$ und $\psi''_e(q_0)$ sich gleich verhalten bei allen Symmetrieoperationen, bei denen $\mathfrak{m}_{e\mu}(q_0)$ sich nicht ändert, jedoch entgegengesetzt, wenn $\mathfrak{m}_{e\mu}(q_0)$ das Vorzeichen ändert.

Wenn alle drei Komponenten des Moments sich bei den Symmetrieoperationen verschiedenartig transformieren, was z. B. bei H_2CO und anderen der Fall ist, so wird demnach bei einem Elektronenübergang höchstens eines der drei $\mathfrak{R}_{e\mu}$ von Null verschieden sein können, das Übergangsmoment kann nur eine der drei Richtungen haben. Man kann aus der Rotationsstruktur entscheiden, welche Komponente des elektrischen Moments in einem bestimmten Fall vorliegt.

Bei H_2CO wird nach dem Obigen einem Übergang zwischen zwei gleichartigen (siehe oben) Elektronenzuständen ($\psi_{++} \rightarrow \psi_{++}$, $\psi_{+-} \rightarrow \psi_{+-}$ usw.) ein Moment parallel zur $C-O$-Achse entsprechen (sogenannte Parallelbanden); in der Rotationsstruktur treten nur Q-Zweige der Rotation um die Symmetrieachse auf. Ist der eine Zustand totalsymmetrisch oder zu beiden Ebenen antisymmetrisch, der zweite Zustand nur bei der einen Spiegelung antisymmetrisch, so wird nach der obigen Auswahlregel das Moment senkrecht zur $C-O$-Achse stehen. (Senkrechtbanden, keine Q-Zweige; in den beiden Fällen, in denen das Moment in der Molekülebene bzw. senkrecht dazu steht, wird die Rotationsstruktur nur wenig verschieden sein, da zwei Hauptträgheitsmomente von $C-O$ nahezu gleich sind.) Die übrigen Elektronenübergänge ($\psi_{++} \longleftrightarrow \psi_{--}$ und $\psi_{+-} \longleftrightarrow \psi_{-+}$) sind verboten.

Wenn ein Symmetriezentrum vorhanden ist, multipliziert sich jede Komponente des Moments bei Spiegelung am Symmetriezentrum

[1]) Auf den Umstand, dass für die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit die ganze Symmetrie des Anfangszustands in Frage kommt, hat uns Herr Prof. Mulliken in freundlicher Weise aufmerksam gemacht. Wir möchten ihm dafür und für andere anregende Diskussionen an dieser Stelle herzlich danken. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten in einer im Druck befindlichen Arbeit von Mulliken viel ausführlicher diskutiert werden, als es hier geschehen konnte. (Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erschienen Physic. Rev. **43**, 279. 1933.)

mit -1. Es können also dann nur Elektronenterme miteinander kombinieren, von denen der eine zum Symmetriezentrum symmetrisch (gerade), der andere antisymmetrisch (ungerade) ist. Wie schon oben bemerkt wurde, gilt diese Regel ganz allgemein, d. h. auch in dem Falle, dass mehrzählige Achsen und damit entartete Zustände vorhanden sind (z. B. auch bei linearen Molekülen).

§ 6. Schwingungsauswahlregeln.

Bei den Schwingungen haben wir zu unterscheiden zwischen den Symmetrieeigenschaften einer Normalschwingung und den Symmetrieeigenschaften einer Schwingungseigenfunktion.

Unter den Voraussetzungen des § 4, dass nur unentartete Zustände vorkommen, bleiben entweder sämtliche Verrückungsvektoren einer Normalschwingung bei Ausführung einer Symmetrieoperation unverändert oder aber sie ändern alle ihr Vorzeichen. Im ersten Falle heisst die Normalschwingung symmetrisch, im zweiten antisymmetrisch in bezug auf das betreffende Symmetrieelement.

Die Schwingungseigenfunktion eines mehratomigen Moleküls hat im unentarteten Falle, wenn nur eine Schwingung einfach oder allgemeiner ungerade ($v = 1, 3, \ldots$) angeregt ist, dieselben Symmetrieeigenschaften wie die Schwingung, denn die Eigenfunktion ist dann eine ungerade Funktion der entsprechenden Normalkoordinate. Wenn dagegen nur eine nicht-totalsymmetrische unentartete Schwingung zweifach, vierfach ... angeregt ist ($v = 2, 4, \ldots$), so ist die zugehörige Schwingungseigenfunktion totalsymmetrisch, weil die Eigenfunktionen geradzahliger Schwingungszustände immer gerade Funktionen der Verrückungen sind. Sind ausser totalsymmetrischen mehrere nicht-totalsymmetrische Schwingungen angeregt, so brauchen diese, damit die Gesamtschwingungseigenfunktion totalsymmetrisch ist, nicht alle einzeln geradzahlig angeregt zu sein. Die Gesamtschwingungseigenfunktion ist nämlich schon dann symmetrisch gegenüber einem bestimmten Symmetrieelement i, wenn die Summe der Schwingungsquantenzahlen der zu diesem Symmetrieelement antisymmetrische Schwingungen gerade ist ($\sum v_{a\,i}$ geradzahlig[1]), sie ist antisymmetrisch gegenüber diesem Symmetrieelement, wenn diese Zahl ungerade ist ($\sum v_{a\,i}$

[1]) Dies ergibt sich ohne weiteres, wenn man bedenkt, dass ja die Gesamtschwingungseigenfunktion das Produkt der einzelnen Eigenfunktionen ist und das Produkt einer geraden Anzahl ungerader Funktionen gerade ist.

ungeradzahlig). Daraus folgt, dass die Gesamtschwingungseigenfunktion totalsymmetrisch ist, wenn für alle Symmetrieelemente i einzeln $\sum v_{ai}$ geradzahlig ist.

Als Beispiel möge wiederum das H_2CO dienen. Dieses hat nur eine Normalschwingung, die zur Ebene des Moleküls M antisymmetrisch ist (Fig. 1f). Damit die Gesamtschwingungseigenfunktion totalsymmetrisch ist, muss also diese Schwingung $v = 0, 2, 4, \ldots$ haben. Antisymmetrisch zur dazu senkrechten Ebene (S) sind dagegen zwei Schwingungen (Fig. 1d und e)[1]. Damit die Gesamtschwingungseigenfunktion totalsymmetrisch ist, muss auch noch die Summe der Quantenzahlen dieser beiden Schwingungen gerade sein.

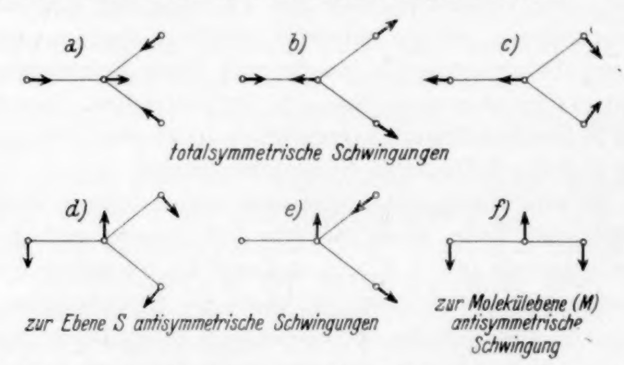


Fig. 1. Normalschwingungen des H_2CO nach Mecke.

Zur Diskussion der Auswahlregeln betrachten wir nun das Integral (6), dessen Quadrat der Intensität proportional ist. Dieses wird nur dann nicht verschwinden, wenn ψ_v' und ψ_v'', d. h. die Gesamtschwingungseigenfunktionen des oberen und unteren Zustands gegenüber allen Symmetrieoperationen dasselbe Verhalten zeigen. D. h. aber, dass bei einem Elektronenübergang die Änderung der obigen Grössen $\sum v_{ai}$ (Summe der Schwingungsquantenzahlen der zum i-ten Symmetrieelement antisymmetrischen Schwingungen) für alle Symmetrieelemente i geradzahlig sein muss. Wenn es zu einem Symmetrieelement nur eine einzige antisymmetrische Schwin-

[1]) Die Schwingungsform der letzteren zwei Normalschwingungen hängt von dem bei den Verrückungen auftretenden Kräften ab, während die zur Molekülebene antisymmetrische Schwingung durch die Symmetrieverhältnisse eindeutig festgelegt ist. Die Fig. 1 dient nur zur Veranschaulichung und ist gar nicht quantitativ gemeint.

gung gibt, folgt daraus, dass für diese Schwingung $\Delta v_a = 0, 2, 4, \ldots$ ist. Das ist z. B. der Fall für die zur Molekülebene antisymmetrische Schwingung (Fig. 1f) des H_2CO[1]). Die beiden anderen antisymmetrischen Schwingungen des H_2CO können zwar, wenn sich nur eine von ihnen ändert, auch nur $\Delta v_a = 0, 2, 4, \ldots$ haben; wenn sich aber beide gleichzeitig ändern, kann Δv_a auch ungeradzahlig sein. Es muss nur $\sum \Delta v_{ai}$ geradzahlig sein.

Ist ein Symmetriezentrum vorhanden, so gilt wieder allgemein (auch bei Vorhandensein mehrzähliger Achsen) $\Delta \sum v_u =$ gerade Zahl, wobei v_u die Schwingungsquantenzahlen der zum Symmetriezentrum antisymmetrischen Schwingungen sind. Dasselbe gilt für die anderen beiden in § 4 erwähnten Symmetrieelemente. Bei einem Elektronenübergang des CO_2 z. B. kann sich demnach, wenn es in beiden Zuständen linear ist, die antisymmetrische Schwingung (→← →) nur geradzahlig ändern.

§ 7. Verbotene Übergänge.

Die in § 5 und 6 angegebenen Auswahlregeln gelten nur unter den früher gemachten Voraussetzungen I und II [Produktzerlegbarkeit und Ersetzen von $\psi_e(q)$ durch $\psi_e(q_0)$]. Wir wollen jetzt diese Voraussetzungen fallen lassen, d. h. wir wollen untersuchen, welche nach den obigen Auswahlregeln verbotenen Übergänge auftreten können und wie stark sie im Verhältnis zu den erlaubten Übergängen sind. Es wird sich zeigen, dass die Abweichungen von den Voraussetzungen II und I hier einen relativ viel stärkeren Durchbruch der Auswahlregeln bewirken als bei zweiatomigen Molekülen, weil bei den mehratomigen Molekülen durch die antisymmetrischen Schwingungen die Symmetrie der Elektroneneigenfunktionen gestört wird, was bei den zweiatomigen Molekülen nicht möglich ist.

a) Strenge Auswahlregel.

Die Gesamteigenfunktion des Moleküls lässt sich auf alle Fälle zerlegen in eine Summe

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1,$$

wo Ψ_0 bis auf einen Faktor die frühere Produktzerlegung $\psi_e(q_0) \cdot \psi_v$ ist und Ψ_1 die Abweichung von dieser darstellt.

Die strenge allgemeine Auswahlregel lautet, dass nur solche Übergänge auftreten, für die das frühere Integral (1) nicht verschwindet.

[1]) Dabei hat bei Absorption vom schwingungslosen Zustand aus der Übergang $\Delta v_a = 0$ nach dem früher Gesagten die weitaus grösste Intensität.

Ist $\mathfrak{m}_\mu$ die Komponente von $\mathfrak{m}$ in der Richtung μ, so folgt streng, dass, damit das Matrixelement der μ-Komponente nicht verschwindet, $\mathfrak{m}_\mu \Psi' \overline{\Psi''}$ bei allen Symmetrieoperationen ungeändert bleiben muss. Dabei ist jetzt $\mathfrak{m}_\mu = \mathfrak{m}_{e\mu} + \mathfrak{m}_{k\mu}$ die Summe von Elektronen- und Kernmoment in der μ-Richtung. Berücksichtigt man ausserdem noch, dass Ψ_0 dieselben Symmetrieeigenschaften hat wie Ψ[1]) und $\mathfrak{m}_{e\mu}$ dieselben wie $\mathfrak{m}_\mu$, so lässt sich die strenge Auswahlregel auch so ausdrücken: *Nur solche Übergänge können auftreten, bei denen mindestens für eine Koordinatenrichtung μ das Produkt $\mathfrak{m}_{e\mu} \Psi_0' \overline{\Psi_0''}$ bei allen Symmetrieoperationen ungeändert bleibt* (sich totalsymmetrisch transformiert). Dies gilt auch, wenn Ψ_1 nicht klein gegen Ψ_0 ist. Im allgemeinen gelten aber die Voraussetzungen I und II wenigstens näherungsweise und daher ist Ψ_1 klein gegen Ψ_0, d. h. diejenigen Übergänge für die die früheren genäherten Auswahlregeln nicht erfüllt sind, wohl aber die allgemeine strenge Auswahlregel, werden *nur schwach* auftreten (über die Stärke ihres Auftretens siehe weiter unten).

Welches sind zunächst diese *schwach erlaubten* Übergänge? Für Übergänge, bei denen nur entweder die frühere Schwingungsauswahlregel oder die Elektronenauswahlregel durchbrochen ist, bei denen also entweder $\psi_v' \overline{\psi_v''}$ oder $\mathfrak{m}_{e\mu} \psi_e' \overline{\psi_e''}$ bei mindestens einer Symmetrieoperation das Vorzeichen wechselt, ist die allgemeine Auswahlregel nicht erfüllt, da ja $\Psi_0 = \psi_e \cdot \psi_v$ ist. Solche Übergänge sind also auch nicht schwach erlaubt. *Die strenge Auswahlregel ist jedoch erfüllt, wenn Schwingungs- und Elektronenauswahlregel bezüglich desselben Symmetrieelements gleichzeitig durchbrochen werden*, denn dann bleibt das Produkt $\mathfrak{m}_{e\mu} \psi_e' \overline{\psi_e''} \psi_v' \overline{\psi_v''}$ bei der betreffenden Symmetrieoperation ungeändert. Solche Übergänge können also schwach auftreten.

Es folgt also, dass bei *verbotenen Elektronenübergängen nur solche Schwingungsübergänge* auftreten können, die nach dem früheren bei *erlaubten Elektronenübergängen nicht auftreten* dürfen. Es kommen also dabei nur die Übergänge mit $\sum \Delta v_{ai}$ *ungeradzahlig* vor, wobei i diejenige Symmetrieoperation bezeichnet, bezüglich deren die Elektronenauswahlregel durchbrochen

[1]) Man kann nämlich Ψ jedenfalls nach Produkten der Elektroneneigenfunktionen $\psi_e(q_0)$ und Schwingungseigenfunktionen ψ_v entwickeln, wobei wegen der Eindeutigkeit dieser Zerlegung jeder Summand dieselben Symmetrieeigenschaften haben muss wie Ψ. Ψ_0 ist das erste Glied dieser Entwicklung.

war, während $\sum \Delta v_{ai}$ geradzahlig bleiben muss für die übrigen Symmetrieelemente[1]).

Es folgt weiter, dass sich bei diesen verbotenen Elektronenübergängen nicht nur die Quantenzahlen totalsymmetrischer Schwingungen ändern können. Immer müssen bei dem Elektronenübergang sich auch zum mindesten die Quantenzahlen derjenigen nicht-totalsymmetrischen Schwingungen ändern, die die Änderung des Vorzeichens von $\mathfrak{m}_{eu} \psi'_e \psi''_e$ kompensieren können. Ein Übergang vom schwingungslosen Zustand des einen zu dem des anderen Elektronenzustands ist also z. B. streng verboten.

Bei diesen verbotenen Elektronenübergängen kann es sich entweder um ganz neue Elektronenübergänge handeln oder aber es können bei an sich erlaubten Übergängen Komponenten des Moments schwach auftreten, die nach den früheren Auswahlregeln verboten waren. Man würde also in einem starken Bandensystem schwache Banden beobachten, die den Schwingungsauswahlregeln widersprechen und sich durch die Rotationsstruktur von den anderen unterscheiden.

Als Beispiel betrachten wir einen totalsymmetrischen und einen zu beiden Spiegelebenen antisymmetrischen Elektronenzustand des H_2CO (ψ_{++} und ψ_{--}). Nach der früheren Elektronenauswahlregel ergibt keine Momentkomponente eine von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Zuständen. Z. B. ist für das Moment senkrecht zur Molekülebene $\mathfrak{m}_\perp$ das Produkt $\mathfrak{m}_\perp \psi'_e \psi''_e$ zur Ebene S antisymmetrisch und der Übergang mit $\mathfrak{m}_\perp$ daher zunächst verboten. Nach dem Obigen können aber schwach solche Übergänge mit $\mathfrak{m}_\perp$ auftreten, bei denen die Summe der Quantenzahlen der beiden zu S antisymmetrischen Schwingungen (Fig. 1d und e) sich ungeradzahlig ändert. Analog können Übergänge mit dem Moment in der Molekülebene aber senkrecht zur CO-Achse schwach auftreten, wenn die zu M antisymmetrische Schwingung f sich ungeradzahlig ändert. Mit einem Moment, das in der CO-Achse liegt, können Übergänge nur stattfinden, wenn $\psi'_v \psi''_v$ zu beiden Spiegelebenen antisymmetrisch ist, d. h. wenn sich gleichzeitig die zu M antisymmetrische Schwingung f und die Summe der Quantenzahlen der beiden anderen antisymmetrischen Schwingungen (d und e) ungeradzahlig ändert.

---

[1]) Es kommen also bei verbotenen Elektronenübergängen nicht alle verbotenen Schwingungsübergänge vor.

b) Aufgabe der Voraussetzung II.

Wir wollen jetzt noch die Intensität der verbotenen Übergänge im Verhältnis zu den erlaubten abschätzen. Diese Abschätzung führen wir nur in erster Näherung durch, während die bisherigen Betrachtungen dieses Paragraphen bis auf die Vernachlässigung der Rotation streng gültig sind. Wir werden einige weitere Auswahlregeln erhalten, die aussagen, welche von den nach den früheren Auswahlregeln „verbotenen", aber nach der allgemeinen Auswahlregel erlaubten Übergänge schon in erster Näherung auftreten können, oder anders ausgedrückt, welche von den früheren „Verboten" am leichtesten durchbrochen werden. Wenn wir zu genügend hohen Näherungen übergehen würden, würden natürlich mehr oder minder schwach schliesslich alle Übergänge vorkommen, die mit der strengen Auswahlregel verträglich sind.

Zunächst wollen wir den Einfluss der nicht exakten Gültigkeit der Voraussetzung II untersuchen. Wir dürfen daher nicht mehr mit $\psi_e(q_0)$ rechnen, sondern müssen mit dem allgemeinen $\psi_e(q)$ rechnen, das noch von den Kernkoordinaten abhängt.

Jedes $\psi_e(q)$ lässt sich zerlegen in eine Reihe

$$\psi_e(q) = \sum a_i(q)\, \psi_e^i(q_0). \tag{8}$$

In dieser Entwicklung sind alle Koeffizienten $a_i(q)$ klein, mit Ausnahme des ersten, der zum selben Elektronenzustand wie $\psi_e(q)$ gehört. Zur Bestimmung der Koeffizienten $a_i(q)$ hat man eine Störungsrechnung durchzuführen. Der ungestörte Zustand ist dabei derjenige, in dem sich die Kerne in der Gleichgewichtslage des Anfangszustands befinden, mit der Eigenfunktion $\psi_e^1(q_0)$. Der gestörte Zustand ist der bei verschobenen Kernen. Das Kraftfeld, in dem sich die Elektronen im gestörten Fall bewegen, kann man sich aus dem ungestörten Fall hervorgegangen denken, indem man in der Ruhelage der Kerne die Ladung durch passende negative Ladungen neutralisiert und in den verrückten Lagen gleiche positive Ladungen anbringt, d. h. indem man insgesamt kleine Dipole hinzufügt, deren Richtung gleich der der Verrückung, deren Länge gleich der Grösse der Verrückungen und deren Ladung gleich der Kernladung bzw. einer effektiven Kernladung für die äusseren Elektronen ist. Die durch diese Dipole hervorgerufene Störungsenergie sei H_{I}[1]). Nach dem üblichen Störungsverfahren ist dann in erster Näherung

$$a_i(q) = \int \frac{\psi_e^1(q_0)\, H_{\text{I}}(q)\, \overline{\psi_e^i(q_0)}}{E_1(q_0) - E_i(q_0)}\, d\tau_e, \tag{9}$$

[1]) Wir betrachten dabei nur die Dipolwirkungen und vernachlässigen die höheren Pole, die dadurch auftreten, dass es sich nicht um einen mathematischen, sondern um einen Dipol mit endlichen Dimensionen handelt.

wobei $E_1(q_0)$ und $E_i(q_0)$ die Eigenwerte der Elektronen in den beiden Zuständen für die Lage q_0 sind.

H_I ist eine Funktion der Kernverrückungen und hat die Symmetrie derselben. Die einzelnen Dipole und folglich auch ihre potentielle Energie addieren sich wie die Kernverrückungen. Daher lässt sich H_I in eine Summe von Gliedern zerlegen, die nur von den einzelnen Normalkoordinaten ξ_ν abhängen:

$$H_I = H_I(\xi_1) + H_I(\xi_2) + \cdots$$

Der obige Ausdruck für $a_i(q)$ zerfällt daher in eine Summe von Integralen, deren jedes wiederum nur dann von Null verschieden ist, wenn der Integrand bei allen Symmetrieoperationen ungeändert bleibt. $a_i(q)$ ist also nur dann von Null verschieden, wenn es mindestens eine Normalkoordinate gibt, die bei Multiplikation mit $\psi_e^1(q_0)\,\overline{\psi_e^i(q_0)}$ ein totalsymmetrisches Produkt ergibt oder anders ausgedrückt: In erster Näherung können nur solche $\psi_e^i(q_0)$ auf $\psi_e^1(q_0)$ störend wirken, deren Transformationseigenschaften aus der Transformationseigenschaft von $\psi_e^1(q_0)$ durch Multiplikation mit der Transformationseigenschaft einer einzigen Normalkoordinate hervorgehen.

Wenn die obige Bedingung erfüllt ist, so wird die Grösse der gegenseitigen Störung der Elektroneneigenfunktionen durch $a_i(q)$ gegeben. $a_i(q)$ ist aber maximal von der Grössenordnung $\frac{H_I}{E_1 - E_i}$. H_I kann man abschätzen durch den Ausdruck

$$\frac{\text{effektive Kernladung} \cdot e \cdot \text{Kernverrückungen}}{(\text{Moleküldimensionen})^2}. \quad (e = \text{Elementarladung.})$$

Die Grössenordnung der Störung von $\psi_e^1(q_0)$ ist daher

$$a_i(q) \lesssim \frac{\text{effektive Kernladung} \cdot e \cdot \text{Kernverrückungen}}{(E_1 - E_i)\,(\text{Moleküldimensionen})^2}. \tag{10}$$

Es können sich also nur benachbarte Elektronenterme stören[1]); und zwar können die Störungen beträchtlich werden, wenn der Abstand zweier Elektronenterme kleiner als etwa 1 Volt ist[2]).

[1]) Dies kann man so auffassen, dass, wenn ein zweiter Term nahe benachbart liegt, die Polarisierbarkeit des ersten Terms gross wird und schon kleine Kernverrückungen eine grosse Änderung der Eigenfunktion hervorrufen. Es ist übrigens zu betonen, dass (10) nur zur Abschätzung der oberen Grenze der Störung dient; oft ist $a_i(q)$ viel kleiner oder (z. B. bei Termen verschiedener Multiplizität) sogar Null.

[2]) Es sei allerdings bemerkt, dass, wenn die Elektronenterme sich sehr nahe kommen, man nicht mehr, wie es oben geschah, sich auf die Störungsrechnung erster Näherung beschränken kann. Unter anderem wird es dann auch wesentlich, die Abhängigkeit der Elektronenenergie von der Kernlage zu berücksichtigen. In diesen Fällen wird auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich die zugehörigen ungestörten Potentialflächen schneiden, beträchtlich. Bei zweiatomigen Molekülen konnten sich nur (wenn man von dem Einfluss der Rotation absieht) Potentialkurven von Termen verschiedener Symmetrie schneiden, während Potentialkurven von Termen gleicher Symmetrie sich auswichen. Da bei mehratomigen Molekülen die Symmetrie durch die Schwingung gestört wird, können sich hier unter Umständen auch Terme von ursprünglich verschiedener Symmetrie ausweichen. In dem Gebiet, wo die Potentialflächen sich am nächsten kommen, ändern sich die Elektronen-

Um den Einfluss der Störung der Eigenfunktion auf die Auswahlregeln (bzw. deren Durchbrechung) zu untersuchen, genügt es, wenn wir die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit (5) betrachten, da sich nach der strengen Auswahlregel ergibt, welche Schwingungsauswahlregeln gleichzeitig verletzt werden.

Setzt man nun in (5) sowohl für ψ'_e wie für ψ''_e die obige Reihenentwicklung ein, so erhält man eine Summe von Integralen

$$\sum_{i,j} a'_i(q)\, a''_j(q) \int \mathfrak{m}_e\, \psi'^{i}_e(q_0)\, \overline{\psi''^{j}_e(q_0)}\, d\tau_e. \tag{11}$$

Darin sind nur diejenigen Summanden von Null verschieden, bei denen der Integrand totalsymmetrisch ist. Bei erlaubten Übergängen ist der Summand, bei dem i und $j = 1$ sind, gross gegen alle anderen. Sein Quadrat ergibt nämlich die ungestörte Übergangswahrscheinlichkeit. Bei verbotenen Übergängen ist aber dieser Summand gerade gleich Null. Bei verbotenen Komponenten erlaubter Elektronenübergänge (siehe oben) verschwindet die betreffende Komponente dieses Summanden. Von den übrigen Summanden kommen in erster Näherung nur diejenigen in Betracht, bei denen entweder i oder $j = 1$ ist, d. h. bei denen unter dem Integral der ungestörte Anteil der einen Eigenfunktion zusammen mit einem Störungsglied der anderen steht. Damit in dieser Näherung die frühere Auswahlregel durchbrochen werden kann, muss also ein den einen Zustand (z. B. $\psi^{1\prime}_e$) störender Zustand (z. B. ψ'^{i}_e) mit dem anderen (ungestörten) Zustand (z. B. $\psi^{1\prime\prime}_e$) kombinieren können. Massgebend für die Intensität der betreffenden „verbotenen" Übergänge ist das Quadrat des Matrixelements, d. h. abgesehen vom Faktor

$$\left(\int \mathfrak{m}_e\, \psi'^{i}_e(q_0)\, \overline{\psi''^{j}_e(q_0)}\, d\tau_e\right)^2$$

die Grösse von $(a_i(q))^2$ oder $(a_j(q))^2$, die oben abgeschätzt wurde.

Ein nach der früheren Auswahlregel (§ 5) verbotener Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen a und b (vgl. den gestrichelten Übergang in Fig. 2) kann also schwach auftreten, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

eigenfunktionen bei kleinen Kernverrückungen stark, so dass sie dann für verschiedene Kernverrückungen verschiedene angenäherte Symmetrieeigenschaften besitzen können. Natürlich wird auch bei mehratomigen Molekülen der Abstand der Potentialflächen am grössten bleiben, wenn die Elektroneneigenfunktionen dieselben Symmetrieeigenschaften haben. Die Potentialflächen werden sich etwas weniger ausweichen, wenn die Symmetrie der Elektroneneigenfunktionen sich nur um die Symmetrie einer nicht-totalsymmetrischen Normalschwingung unterscheiden. In allen anderen Fällen kommt die Überschneidung fast zustande. Sie kommt streng zustande dann, wenn die Elektroneneigenfunktionen sich in solchen Symmetrieeigenschaften unterscheiden, die durch die gleichzeitige Anregung beliebiger Kernschwingungen nicht zerstört werden können (z. B. zur Molekülebene symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktionen beim dreiatomigen Molekül). Auch im letztgenannten Falle beeinflussen sich die beiden Terme bei der Berücksichtigung der Rotation. Dass Terme verschiedener Multiplizität sich überschneiden können, gilt für mehratomige Moleküle in derselben Näherung wie für zweiatomige.

1. Wenn in der Nähe eines der beiden beteiligten Terme a ein störender Elektronenzustand a_s liegt.

2. Wenn der Übergang zwischen a_s und b nach der Auswahlregel von § 5 nicht verboten ist (ausgezogener Übergang in Fig. 2).

3. Wenn die Symmetrie von a und a_s sich nur um die Symmetrie einer und nur einer nicht-totalsymmetrischen[1]) Normalkoordinate unterscheidet.

Die Bedingungen sind ebenso wie die Auswahlregeln des § 5 auf die einzelnen Komponenten des elektrischen Moments getrennt anzuwenden. Sie beziehen sich also einerseits auf das Auftreten verbotener Übergänge, andererseits aber auch auf das Erscheinen verbotener Komponenten in erlaubten Übergängen (vgl. Abschn. a dieses Paragraphen).

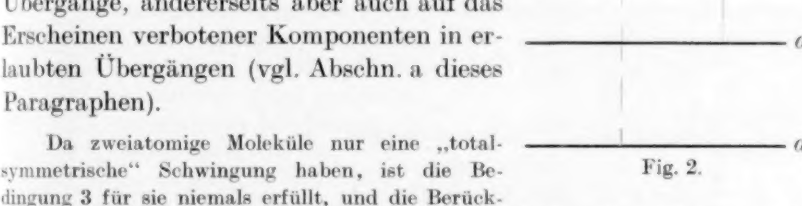


Fig. 2.

Da zweiatomige Moleküle nur eine „totalsymmetrische“ Schwingung haben, ist die Bedingung 3 für sie niemals erfüllt, und die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen bzw. -übergangswahrscheinlichkeiten von der Kernlage ändert bei ihnen die Auswahlregeln nicht. Die Durchbrechung der Auswahlregeln bei den mehratomigen Molekülen beruht eben darauf, dass die nicht totalsymmetrischen Schwingungen, auf die sich die Auswahlregeln beziehen, die Symmetrie des Moleküls ändern.

c) Aufgabe der Voraussetzung I.

Die Zerlegbarkeit der Eigenfunktionen in zwei Faktoren (von denen einer nur von den Kernkoordinaten abhängt, der andere die Bewegung der Elektronen im Felde der festgehaltenen Kerne beschreibt), beruht darauf, dass die Elektronenbewegung rasch erfolgt im Vergleich zur Kernbewegung oder, was dasselbe ist, die Energiequanten der Elektronenbewegung gross sind gegen die Energiequanten der Kernbewegung. Dies wird nun bei mehratomigen Molekülen unter Umständen etwas weniger gut erfüllt sein als bei zweiatomigen, da es mehr Möglichkeiten der Elektronenanregung gibt und daher die Differenz zwischen benachbarten Elektronenniveaus öfters kleiner wird

---

[1]) Die Voraussetzung „nicht-totalsymmetrisch“ ist nötig, da ja sonst die Terme a und a_s gleiche Symmetrie haben, und wenn der Übergang a nach b verboten ist, so gilt dasselbe auch für a_s nach b.

als bei zweiatomigen Molekülen[1]). Es werden sich hier ebenso wie auch im Abschn. b zum Unterschied von zweiatomigen Molekülen auch Terme verschiedener Symmetrie beeinflussen.

Der formale Grund für die Nichtseparierbarkeit ist folgender: $\psi_e(q)$ erfüllt die SCHRÖDINGER-Gleichung bei festgehaltenen Kernen, ψ_v beschreibt die Kernbewegung in einem Potential, das zusammengesetzt ist aus den COULOMB-Potentialen der Kerne und dem Eigenwert der Elektronen im Feld der Kerne. Die kinetische Energie der Kerne entspricht nun einer Differentiation nach den Kernkoordinaten und bei der Produktzerlegung wurde vernachlässigt, dass diese Differentiation auch auf $\psi_e(q)$ wirkt[2]). Man sieht also, dass für die Nichtseparierbarkeit die Abhängigkeit der $\psi_e(q)$ von q massgebend ist. Man muss daher auf die Formel (8) zurückgreifen und die oben gegebene Abschätzung für $a_i(q)$ berücksichtigen. Auf dieser Grundlage kann man eine obere Grenze für die Intensität der bei Aufgabe der Voraussetzung (I) auftretenden verbotenen Übergänge erhalten, und man bekommt mit Hilfe einer recht rohen Näherungsrechnung, die wir hier nicht ausführlich angeben wollen, das Verhältnis zwischen verbotener und erlaubter Übergangswahrscheinlichkeit zu:

$$\left.\begin{aligned} &\approx \left[\frac{h^2}{4\pi^2 M(E_1-E_i)} \int \psi_v^i \frac{\partial}{\partial q} \psi_v^1 \int \psi_e^i(q) \frac{\partial}{\partial q} \psi_e^1(q)\right]^2 \\ &\approx \left[\frac{h^2}{4\pi^2 M(E_1-E_i)} \, \frac{n}{\text{Kernverrückungen}} \, \frac{d a_i(q)}{dq}\right]^2 \\ &\approx \left[\frac{n \cdot h^2 \cdot \text{effektive Kernladung} \cdot e}{4\pi^2 M(E_1-E_i)^2 \cdot \text{Kernverrückungen} \cdot \text{Moleküldimensionen}^2}\right]^2 \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wobei n die Anzahl der angeregten Schwingungsquanten und M von der Grössenordnung der Kernmasse ist.

Nach (12) kann man sagen, dass die Intensität der verbotenen Übergänge, die infolge der Ungültigkeit der Annahme I auftreten, bei normalem Abstand der Elektronenniveaus voneinander kleiner ist, als die der verbotenen Übergänge, die wir im Abschn. b diskutiert haben.

Allerdings nimmt (12) mit abnehmendem E_1-E_i rasch zu und wird für $E_1-E_i \approx 0{\cdot}5$ bis $0{\cdot}1$ Volt beträchtlich. Auch hier stellt (12) nur eine obere Grenze für die Störung der Übergangswahrscheinlichkeit dar.

Ob sich die Elektronenterme beim Fallenlassen der Vernachlässigung I in erster Näherung beeinflussen können, wird durch dieselben Regeln festgelegt, die für die Störung in Abschn. b angegeben sind.

---

[1]) Es sei jedoch schon hier bemerkt, dass bei Entartung auch bezüglich der Produktzerlegbarkeit ganz wesentliche Unterschiede zwischen zwei- und mehratomigen Molekülen auftreten (vgl. weiter unten). [2]) Dies ist derselbe Grund für die Nichtseparierbarkeit, wie er für zweiatomige Moleküle schon in der Theorie der Störungen der Terme von KRONIG (Z. Physik **50**, 347. 1928) ausgeführt wurde.

Auch hier kommt es nämlich darauf an, welche Koeffizienten $a_i(q)$ in der Summe (8) von Null verschieden sind. Die Berücksichtigung des Umstands, dass die Eigenfunktionen nicht streng in Elektronen- und Schwingungseigenfunktionen separierbar sind, bringt also gegenüber dem in Abschn. b Gesagten nichts wesentlich Neues[1]).

d) Anwendung auf H_2CO.

Das Auftreten verbotener Übergänge soll kurz an einem Beispiel erläutert werden. Wir betrachten einen Übergang zwischen einem totalsymmetrischen (ψ_{++}) und einem zu beiden Spiegelebenen antisymmetrischen (ψ_{--}) Elektronenzustand des H_2CO oder eines anderen Moleküls mit zwei zueinander senkrechten Spiegelebenen (vgl. Fig. 3), der nach der früheren speziellen Auswahlregel „verboten" ist. Befindet sich in der Nähe des einen der beiden Zustände, z. B. des oberen, ein dritter Elektronenzustand, der zur Ebene des Moleküls antisymmetrisch ist (ψ_{-+}) und der, nach dem früheren, mit zur Ebene senkrechter Momentkomponente mit dem unteren Zustand kombinieren kann, so nimmt der ψ_{--}-Zustand zu einem geringen Teil auch ψ_{-+}-Eigenschaften an [das entsprechende $a_i(q)$ ist nicht Null], da sich beide Zustände nur durch die Symmetrie einer Normalkoordinate unterscheiden. Daher ist **schwach** auch ein Übergang zwischen ψ_{++} und ψ_{--} möglich, aber nur mit einem Moment senkrecht zur Molekülebene (Senkrechtbanden). Analoges gilt, wenn der störende Term ψ_{+-} ist; dann ist das Moment noch immer senkrecht zur C—O-Achse (man hat also wieder Senkrechtbanden), liegt aber in der Molekülebene. Ist der störende Term dagegen ψ_{--} oder ψ_{++}, so tritt eine Durchbrechung des Verbots in erster Näherung nicht ein, in dem einen Fall, weil der störende Term von derselben Art ist wie der gestörte und im anderen Fall, weil ψ_{++} und ψ_{--} sich in erster Näherung nicht stören können, da es keine Normalkoordinate gibt, die zu beiden Spiegelebenen antisymmetrisch ist.

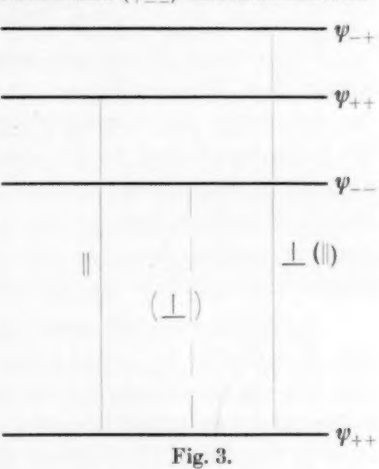


Fig. 3.

Betrachten wir jetzt einen Übergang $\psi_{++} \rightarrow \psi_{+-}$ des H_2CO, der mit zur Ebene des Moleküls senkrechter Momentkomponente erlaubt ist. Die dabei „verbotenen" Übergänge mit $\Delta \sum v_{a\,i}$ ungeradzahlig, können mit einer anderen Momentkomponente

[1]) Über das Schneiden bzw. Ausweichen der Potentialflächen ist auch dasselbe zu sagen wie in Abschn. b. Höhere Näherungen bzw. den Einfluss der Rotation (der bei der Diskussion der Separierbarkeit in Kern- und Elektronenbewegung auch eine Rolle spielt), wollen wir nicht besprechen. Eine genauere Untersuchung der hier angedeuteten Verhältnisse würde zu einer Theorie der Termstörungen und der Prädissoziation in mehratomigen Molekülen führen.

(siehe oben) schwach auftreten. Wenn z. B. in der Nähe von ψ_{+-} ein Zustand ψ_{++} liegt, so tritt ausser dem erlaubten noch ein schwacher (verbotener) Übergang mit der Momentkomponente in der C—O-Achse auf. Man hat also in einem solchen Falle in einem System von starken $\perp$-Banden schwache $\parallel$-Banden zu erwarten, und zwar kann es sogar so sein, dass in ein und derselben Folge von Banden $\perp$- und $\parallel$-Banden abwechseln, die einen mit geradzahligem Δv_a der zur Molekülebene antisymmetrischen Schwingung, die anderen mit ungeradzahligem. Die Intensität der letzteren richtet sich nach der Nähe des störenden Terms. Ein solcher Fall scheint bei H_2CO tatsächlich beobachtet zu sein.

C. Entartete Zustände.

§ 8. Erlaubte Übergänge.

Entartete Zustände können, wie früher erwähnt, vorkommen, wenn das Molekül mehr als zweizählige Drehachsen hat. Bei Ausübung von Symmetrieoperationen gehen dann im allgemeinen die Eigenfunktionen nicht mehr in sich oder in ihr Negatives über, sondern in neue, linear unabhängige Eigenfunktionen, die aber natürlich zu denselben Energiewerten gehören. Wir wollen in diesem Paragraphen untersuchen, wie die oben für den unentarteten Fall ausgesprochenen Regeln im entarteten Falle zu verallgemeinern sind[1]).

Zunächst sei noch einmal daran erinnert, dass es auch im entarteten Falle Symmetrieoperationen gibt, bezüglich derer die Eigenfunktionen sich stets nur symmetrisch oder antisymmetrisch transformieren, d. h. bei deren Ausübung sie niemals in neue Eigenfunktionen übergehen. Das Vorhandensein solcher Symmetrieelemente (z. B. Symmetriezentrum) hat ähnliche Auswahlregeln zur Folge, wie sie auch zwischen unentarteten Zuständen bestehen und wie sie oben besprochen worden sind (siehe § 4).

Im allgemeinen Falle, in dem die Eigenfunktionen bei Symmetrieoperationen in neue Eigenfunktionen übergehen, würde es zunächst scheinen, dass recht viele Eigenfunktionen zum selben Energiewert gehören, dass also der Entartungsgrad hoch ist. Es bestehen aber zwischen diesen Eigenfunktionen noch lineare Beziehungen, so dass man durch wesentlich weniger Eigenfunktionen (bei den Elektroneneigenfunktionen in allen praktischen Fällen zwei oder drei), die man ausserdem zueinander orthogonal wählen kann, alle anderen auszudrücken vermag. Eine Symmetrieoperation bewirkt dann, dass jede

---

[1]) Diese Verallgemeinerung soll hier ohne Beweis angegeben werden; er folgt aus den einfachsten Sätzen der Gruppentheorie.

der linear unabhängigen Eigenfunktionen in eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen übergeht[1]).

Wenn wir zunächst wieder die Voraussetzungen I und II machen, tritt an die Stelle des früheren Ausdrucks (5) für das zur Elektronenübergangswahrscheinlichkeit gehörende Matrixelement jetzt

$$\sum_{\mu} \gamma_\mu \mathfrak{R}_{e\mu} = \int \sum_{j' j'' \mu} \beta_{j' j'' \mu} \mathfrak{m}_{e\mu} \psi'_{ej'}(q_0) \overline{\psi''_{ej''}(q_0)} \, d\tau_e . \tag{13}$$

Unter dem Integral steht jetzt nicht einfach ein Produkt $\mathfrak{m}_e \psi'_e \overline{\psi''_e}$, sondern eine Linearkombination der miteinander entarteten Produkte $\mathfrak{m}_{e\mu} \psi'_{ej'}(q_0) \overline{\psi''_{ej''}(q_0)}$, wobei j' und j'' die miteinander entarteten Eigenfunktionen des oberen bzw. unteren Zustands numerieren. $\mathfrak{m}_{e\mu}$ sind wieder die Komponenten des Moments der Elektronen, die aber jetzt nicht mehr bei allen Symmetrieoperationen in sich oder ihr Negatives übergehen. Daher kann die Übergangswahrscheinlichkeit auch nicht mehr für jede Komponente getrennt betrachtet werden, sondern die Summation hat sich auch auf alle diejenigen Momentkomponenten μ zu erstrecken, die sich bei einer oder mehreren der Symmetrieoperationen miteinander vermischen. γ_μ und $\beta_{j' j'' \mu}$ sind Zahlenfaktoren, die nur von den Werten ihrer Indices abhängen.

Im Falle eines Moleküls mit dreizähliger Symmetrieachse (z. B. NH_3, Methylhalogenide) geht z. B. die Momentkomponente in der Symmetrieachse bei allen Symmetrieoperationen in sich über. Dagegen gehen die beiden dazu senkrechten Momentkomponenten offenbar bei Drehung um die Symmetrieachse in Linearkombinationen von beiden über. Zur Untersuchung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen hat man daher in diesem Falle in (13) einmal $\mathfrak{m}_{\parallel}$ einzusetzen. Links steht dann nur $\mathfrak{R}_{\parallel}$. Zweitens hat man (13) mit den beiden $\mathfrak{m}_{\perp}$ zu bilden. Dann steht links etwa $\gamma_1 \mathfrak{R}_{1\perp} + \gamma_2 \mathfrak{R}_{2\perp}$ und rechts ist analog über $\mu = 1$ und 2 zu summieren.

Die Verallgemeinerung der früheren Elektronenauswahlregel lautet nun: Ein Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen ist nur möglich, wenn sich Koeffizienten $\beta_{j' j'' \mu}$ so angeben lassen, dass die Linearkombination $\sum \beta_{j' j'' \mu} \mathfrak{m}_{e\mu} \psi'_{ej'}(q_0) \overline{\psi''_{ej''}(q_0)}$ [der Integrand von (13)] gegenüber allen Symmetrieoperationen invariant ist.

---

[1]) Das Koeffizientenschema dieser linearen Transformation ergibt für eine jede Symmetrieoperation eine Matrix. Das Nacheinanderausführen von Symmetrieoperationen entspricht dem Nacheinanderausführen der linearen Transformationen, d. h. der Multiplikation der Matrizen. Das System dieser (den Symmetrieoperationen entsprechenden) Matrizen bildet bekanntlich eine Darstellung der Symmetriegruppe.

Bei einem Molekül mit dreizähliger Achse z. B. ist danach ein Übergang mit $\mathfrak{m}_{\parallel}$ nur möglich, wenn $\sum \beta \psi'_e \overline{\psi''_e}$ bei allen Symmetrieoperationen ungeändert bleibt oder, anders ausgedrückt, wenn ψ'_e und ψ''_e sich bei allen Symmetrieoperationen gleich verhalten. Ist also z. B. ψ''_e nicht entartet, so muss auch ψ'_e unentartet sein, damit ein Übergang mit $\mathfrak{m}_{\parallel}$ möglich ist. Mit $\mathfrak{m}_{\perp}$ dagegen ist gerade ein Übergang zwischen zwei unentarteten Elektronenzuständen in diesem Falle unmöglich.

Für lineare Moleküle geht die obige Bedingung in dieselben Elektronenauswahlregeln über, die aus der Theorie der zweiatomigen Moleküle bekannt sind[1]).

Der verallgemeinerte Ausdruck für die Schwingungsübergangswahrscheinlichkeit ist entsprechend dem Obigen

$$\int \sum a_{i' i''} \psi'_{v i'} \overline{\psi''_{v i''}} \, d\tau_k , \tag{14}$$

$a_{i' i''}$ sind wieder Koeffizienten, die nur von den Werten der Indices i' und i'' abhängen, die die miteinander entarteten Schwingungseigenfunktionen numerieren.

Ein Übergang zwischen zwei Schwingungszuständen verschiedener Elektronenzustände ist danach nur möglich, wenn sich Koeffizienten $a_{i' i''}$ so angeben lassen, dass der Integrand von (14) gegenüber allen Symmetrieoperationen invariant ist[2]). Das ist nur dann der Fall, wenn es für beide beteiligten Schwingungszustände solche Linearkombinationen der miteinander entarteten Eigenfunktionen gibt, die sich bei allen Symmetrieoperationen in einer für beide Zustände genau gleichen Weise transformieren. Man sieht, dass dies eine sinngemässe Verallgemeinerung der Schwingungsauswahlregel im unentarteten Falle darstellt.

---

[1]) Ausführlicher werden die Elektronenauswahlregeln in der oben schon erwähnten, demnächst erscheinenden Arbeit von MULLIKEN behandelt.

[2]) Gruppentheoretisch besagen die beiden obigen Auswahlregeln, dass das direkte Produkt der zu den beiden Schwingungseigenfunktionen gehörenden Darstellungen bzw. das direkte Produkt der zu den beiden Elektroneneigenfunktionen gehörenden Darstellungen, multipliziert mit der Darstellung des elektrischen Moments, bei Ausreduktion die Einheitsdarstellung enthalten müssen. Die im folgenden angegebene Schwingungsauswahlregel beruht darauf, dass im direkten Produkt zweier Darstellungen nur dann die Einheitsdarstellung vorkommt, wenn die beiden Darstellungen einen äquivalenten irreduziblen Bestandteil enthalten.

Zum besseren Verständnis dieser Auswahlregel wollen wir die entarteten Schwingungen etwas näher betrachten. Ebenso wie die Eigenfunktionen werden auch die Normalschwingungen bzw. die Verrückungsvektoren bei Symmetrieoperationen nicht mehr in sich selbst oder in ihr Negatives, sondern in neue Normalschwingungen übergehen, die zu denselben Frequenzen gehören. Es lassen sich unter diesen wieder linear unabhängige (und orthogonale) angeben. Ihre Anzahl wird auch hier in allen praktischen Fällen 2 oder 3 sein.

Die Schwingungseigenfunktion des schwingungslosen Zustands ist natürlich totalsymmetrisch und daher unentartet. Die Eigenfunktionen eines Zustands, in dem ausser totalsymmetrischen Schwingungen nur eine entartete Schwingung mit einem Quant angeregt ist, hat dieselben Transformationseigenschaften wie die betreffende entartete Normalschwingung. Ist eine entartete Normalschwingung mehrfach angeregt oder sind mehrere entartete Normalschwingungen angeregt, so wird bei streng harmonischem Kraftgesetz der Entartungsgrad zunächst höher. Ist das Kraftgesetz etwas anharmonisch, so spalten die Schwingungseigenfunktionen in weniger hoch entartete, unter anderem auch unentartete Eigenfunktionen auf[1]).

Aus dem oben Gesagten folgt, dass der schwingungslose Zustand mit dem Zustand, in dem nur eine entartete Schwingung mit einem Quant angeregt ist, nicht kombinieren kann, analog wie bei den nicht-totalsymmetrischen Schwingungen im unentarteten Fall. Hingegen kann man den Satz $\sum \Delta v_{ai} =$ gerade Zahl auf den entarteten Fall nicht verallgemeinern, z. B. kann bei dreizähliger Drehachse der dreiquantige entartete Schwingungszustand von dem Grundzustand aus erreicht werden, da man aus den dreiquantigen, zunächst miteinander entarteten Schwingungseigenfunktionen eine Linearkombination bilden kann, die sich totalsymmetrisch verhält. Es kann sogar vorkommen, dass sich nur eine entartete Schwingung um ein Quant ändert ($\Delta v = 1$), um ein Quant ändert ($\Delta v = 1$), falls in beiden kombinierenden Zuständen entartete Schwingungen angeregt sind.

§ 9. Verbotene Übergänge und Einfluss der Aufspaltung der Entartungen.

Bisher wurden die Elektronen- und Schwingungsauswahlregeln bei Gültigkeit der Voraussetzungen I und II besprochen. Über die Durchbrechung dieser Auswahlregeln ist Ähnliches zu sagen

[1]) Vgl. Tisza, loc. cit.

wie im unentarteten Falle. So kann auch der Übergang $v=0$ zu $v=1$ für entartete Schwingungen schwach auftreten, wenn gleichzeitig die Elektronenauswahlregeln durchbrochen werden.

Die strenge Auswahlregel lautet: Ein Übergang zwischen den entarteten Zuständen ψ_v', ψ_e' und ψ_v'', ψ_e'' kann dann auftreten, wenn es Koeffizienten $\delta_{i' i'' j' j'' \mu}$ gibt, für die die Summe

$$\sum \delta_{i' i'' j' j'' \mu} \mathfrak{m}_\mu \psi'_{v i'} \psi'_{e j'} \overline{\psi''_{v i''}} \, \overline{\psi''_{e j''}}$$

bei sämtlichen Symmetrieoperationen ungeändert bleibt.

Wenn Schwingungs- und Elektroneneigenfunktion entartet sind, so hat ihr Produkt (die Gesamteigenfunktion) in nullter Näherung einen höheren Entartungsgrad. Dieser wird aber bei Berücksichtigung höherer Näherungen im allgemeinen nicht bestehen bleiben, sondern es wird eine Aufspaltung eintreten. Der Grund hierfür ist, dass die Symmetrie des Moleküls durch Verrückungen der Kerne herabgesetzt wird, wodurch die Ursache der Elektronenentartung wegfällt. Die Aufspaltung der Elektroneneigenwerte wird dabei dieselbe Grössenordnung haben wie die Änderung der Elektroneneigenwerte bei Kernverrückungen, d. h. die Elektronen- und Kernfrequenzen werden von derselben Grössenordnung sein. Man kann daher die Schwingungsstruktur nicht mehr von der hier besprochenen Aufspaltung trennen und das Spektrum erhält ein sehr kompliziertes Aussehen.

Als einfachstes Beispiel für diesen Sachverhalt können wir die entartete Knickschwingung des CO_2 anführen, die eine Aufspaltung der Π-, Δ- usw. Terme des CO_2 verursachen muss. Man sieht hier besonders klar, wieso eine wesentliche Wechselwirkung der Schwingungs- und Elektroneneigenfunktionen zustande kommt. Die Separierbarkeit in Kern- und Elektronenanteil war nämlich stets dann möglich, wenn $\psi_e(q)$ von den Kernlagen q nur wenig abhängt und man diese Abhängigkeit bei Differentiation nach den Kernkoordinaten vernachlässigen konnte. Hier ist das nun gar nicht mehr erfüllt, da schon kleine Kernverrückungen (Änderung der Richtung der Kernschwingungen) eine starke Änderung der Funktionen (der Linearkombinationen) in die die entarteten Elektroneneigenfunktionen aufspalten, zur Folge haben.

Die Auswahlregeln (sowohl in ihrer ersten als auch in der strengen Form) sind so zu verstehen, dass, falls der Übergang zwischen zwei zunächst unaufgespaltenen Zuständen (die oben allein behandelt wurden) erlaubt ist, mindestens ein Übergang möglich sein muss, zwischen den Zuständen, in die der Anfangs- und Endzustand

aufspaltet. Welches diese beiden Zustände Ψ^{v} und $\Psi^{v'}$ sind, findet man wieder aus der Bedingung, dass $\sum \delta_{J' J'' \mu} \Psi'_{J'} \overline{\Psi''_{J''}}$ bei Symmetrieoperationen ungeändert bleiben muss (falls Ψ^{v} und $\Psi^{v'}$ noch entartet sind, numerieren J' and J'' die miteinander entarteten Zustände).

Dass die Auswahlregeln in ihrer ursprünglichen Form (Voraussetzung I und II) nicht gänzlich ungültig werden, trotzdem wir gesehen haben, dass die Separierbarkeit in Elektronen- und Kernbewegung nicht mehr möglich ist, beruht darauf, dass sich bei den hier besprochenen Aufspaltungen nur miteinander entartete Elektroneneigenfunktionen mit der Schwingungseigenfunktion vermischen, während der Einfluss von energetisch stärker verschiedenen Elektroneneigenfunktionen aufeinander eben so klein bleibt wie im unentarteten Fall.

Es sei bemerkt, dass die Aufspaltung der entarteten Elektroneneigenfunktionen $\psi_e(q)$ bei festgehaltener Kernlage in jedem Schwingungszustand auftritt, da wegen der Nullpunktsschwingung die Kerne auch dann etwas asymmetrische Lagen einnehmen können, wenn keine entarteten Schwingungen angeregt sind. In einigen Ausnahmefällen können auch Verrückungen, die zu unentarteten Schwingungen gehören, eine Aufspaltung der Elektronenzustände bei festgehaltener Kernlage zur Folge haben. Solange aber die Schwingungseigenfunktion unentartet ist, hat dieser Zustand keinen wesentlichen Einfluss und im Endergebnis kann er auch keine Aufspaltung des aus Elektronen- und Kerneigenfunktion zusammengesetzten Gesamtzustands hervorrufen. Auch wenn Elektronen- und Schwingungseigenfunktion entartet ist, kann die Aufspaltung klein bleiben, z. B. wenn man etwa im Methyljodid ein Elektron der C—J-Bindung anregt und eine entartete Schwingung der CH_3-Gruppe betrachtet.

D. Anwendungen.

Zum Schluss wollen wir die obigen theoretischen Betrachtungen noch kurz auf einige schon teilweise analysierte Spektren mehratomiger Moleküle anwenden, um zu zeigen, inwiefern sie bestätigt werden und inwiefern sie eine Hilfe bei der Analyse darstellen können, indem sie zur Ausschliessung gewisser Deutungsmöglichkeiten führen.

Das bisher vorliegende experimentelle Material ist allerdings noch sehr wenig umfangreich und vielfach unvollständig. Erst weiteren Untersuchungen kann es vorbehalten bleiben, eine ins Einzelne gehende Prüfung und Anwendung der besprochenen Auswahlregeln zu ergeben.

Das Spektrum des H_2CO-Moleküls, das wir im Laufe der obigen theoretischen Betrachtungen mehrfach als Beispiel herangezogen haben, wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit im Anschluss an eine neue Untersuchung des Fluorescenzspektrums auf Grund der obigen Überlegungen genauer diskutiert werden, so dass wir hier nicht mehr darauf einzugehen brauchen. Es sei nur erwähnt, dass es sich dabei anscheinend um einen verbotenen Elektronenübergang handelt,

so dass gerade die obigen Ergebnisse bei der Analyse weitgehend Anwendung finden konnten.

ClO_2. Durch die Arbeit von Urey und Johnston[1]) ist das ultraviolette Absorptionsspektrum des ClO_2 recht weitgehend analysiert. Sie finden im angeregten Zustand von den drei zunächst möglichen Frequenzen nur zwei: 719·3 und 304·8 cm^{-1}. Das ist in Übereinstimmung mit der obigen Regel, dass antisymmetrische Schwingungen nur sehr schwach angeregt werden können. Urey und Johnston deuten allerdings die zweite von ihnen gefundene Frequenz als die antisymmetrische Schwingung des ClO_2[2]). Wenn auch die betreffenden Banden ziemlich schwach sind, erscheint uns das doch recht unwahrscheinlich, da dann nicht zu verstehen ist, warum die zweite symmetrische Schwingung fehlt. Ausserdem könnte die antisymmetrische Schwingung nach dem Obigen nur mit $\Delta v_a = 0, 2, 4 \ldots$ auftreten, was ein unwahrscheinlich kleines Schwingungsquant ergeben würde (170 cm^{-1}). Die erste Frequenz tritt in sehr langen Progressionen auf, entspricht also entweder einer Deformationsschwingung, wenn sich der Winkel des Moleküls beim Elektronensprung stark ändert oder einer Valenzschwingung, wenn sich der Kernabstand stark ändert. Allerdings lässt sich vielleicht der Unterschied zwischen Valenz- und Deformationsschwingung nicht eindeutig machen. Urey und Johnston haben auch einige Banden in Folgen eingeordnet, die von angeregten Schwingungszuständen des Grundzustands ausgehen. Nach der früheren Auswahlregel für die Schwingungsübergänge sollten Übergänge vom Grundzustand, in dem die antisymmetrische Schwingung einfach angeregt ist, zu angeregten Zuständen, wo sie nicht angeregt ist, verboten sein. Tatsächlich haben aber Urey und Johnston einige Banden in dieser Weise eingeordnet. Die betreffenden Folgen bestehen aber nur aus wenigen Gliedern und wir möchten es daher für wahrscheinlich halten, dass die Urey und Johnstonsche Einordnung in diesem Falle nicht richtig ist.

SO_2. Das ultraviolette Absorptionsspektrum des SO_2 ist von Watson und Parker[3]) genauer untersucht worden. Ihre Analyse scheint aber nicht richtig zu sein. Sie finden nämlich Anregung aller drei Schwingungen im oberen Zustand bei Absorption vom schwin-

---

[1]) H. C. Urey und H. Johnston, Physic. Rev. **38**, 2131. 1931. [2]) Sie kommen zu dieser Deutung unter einer speziellen Annahme über das Potentialfeld des Moleküls. [3]) W. W. Watson und A. E. Parker, Physic. Rev. **37**, 1484. 1931.

gungslosen Grundzustand aus, und zwar für jede Schwingung eine ausgedehnte Folge. Dabei sollen nach ihrer Analyse die 0—0-Banden dieser drei Folgen nicht zusammenfallen, was offenbar unmöglich ist. Ausserdem ordnen sie eine grosse Zahl von Banden mit $v_i'' = 1$ und 2 ein, was bei der Intensität der Banden wegen des BOLTZMANN-Faktors unmöglich erscheint[1]). Daher ist der Schluss, dass im oberen Zustand alle drei Schwingungen stark angeregt werden, keineswegs zwingend. Wäre er es, so müsste man nach dem Obigen schliessen, dass mindestens in einem der beteiligten Elektronenzustände das SO_2 kein gleichschenkliges Dreieck ist, da, wenn es in beiden Zuständen gleichschenklig ist, die in bezug auf die Symmetrieebene antisymmetrische Schwingung nicht in einer langen Folge von Banden angeregt werden könnte[2]). Man sieht an diesem Beispiel übrigens, wie man bei gesicherter Bandenanalyse auf Grund der obigen Auswahlregeln auch zu Schlüssen über die geometrische Struktur eines Moleküls gelangen könnte.

C_6H_6. Das Absorptionsspektrum des Benzols ist schon vielfach untersucht worden, ohne dass man dabei zu einer eindeutigen Analyse gelangt ist. Kürzlich haben nun KISTIAKOWSKY und NELLES[3]) das Fluorescenzspektrum des C_6H_6 bei niedrigem Druck genauer untersucht und sind zu Ergebnissen gelangt, die vielleicht eine genauere Deutung ermöglichen. Sie fanden unter anderem eine sehr deutliche Resonanzserie mit der Frequenz 990 cm^{-1}, deren Intensitätsmaximum beim dritten Glied liegt. Nun wird die Frequenz 990 cm^{-1} auch im Ultrarot und RAMAN-Effekt beobachtet und ist sicher[4]) der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung des Moleküls zuzordnen. Das Auftreten einer längeren Serie gerade dieser Schwingung steht in bester Übereinstimmung mit der obigen Auswahlregel. Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass die im Absorptionsspektrum gefundenen längeren Serien von Banden mit einem Abstand von 920 cm^{-1} ganz entsprechend der totalsymmetrischen Schwingung des oberen Zustands

[1]) Ausserdem ändert sich nach ihrer Analyse immer nur jeweils ein v_i, was auch sehr unwahrscheinlich ist, und schliesslich stimmen ihre Grundfrequenzen nicht mit den aus dem RAMAN-Effekt und Ultrarot bekannten überein. [2]) Auch aus Messungen des Fluorescenzspektrums, die von Herrn W. LOTMAR in Göttingen durchgeführt wurden und die demnächst veröffentlicht werden sollen, scheint die Asymmetrie von SO_2 in einem der beiden Zustände zu folgen, da dabei die antisymmetrische Schwingung stark angeregt wird. [3]) G. B. KISTIAKOWSKY und M. NELLES, Physic. Rev. **41**, 595. 1932. [4]) Vgl. G. PLACZEK, Leipziger Vorträge **1931**, 71.

zuzuordnen ist. Auffällig ist eine Dublettaufspaltung der Resonanzserie, die mit zunehmendem v'' merklich wächst. Die naheliegende Vermutung, dass es sich um die Aufhebung einer Entartung handelt[1], stösst auf Schwierigkeiten, denn die Schwingung ist sehr wahrscheinlich unentartet und der Elektronenzustand (der Grundzustand) ebenfalls. Es ist wahrscheinlicher, dass die anregende Linie der Fluorescenz ($\lambda = 2537$) zwei ganz verschiedene Rotationslinien der betreffenden Bande, die zufällig nahe zusammenfallen (etwa eine Linie des R-Zweiges und eine des P-Zweiges) überdeckt und so zwei verschiedene Rotationsniveaus des oberen Zustands anregt. Die von diesen beiden Niveaus ausgehenden Resonanzlinien fallen dann für $v'' \neq 0$ nicht mehr zusammen.

CH_3J. Bei Methyljodid fanden SCHEIBE und HERZBERG[2]) ein ausgedehntes diskretes Absorptionsspektrum im SCHUMANN-Gebiet, das vor kurzem von HENRICI[3]) noch weiter untersucht wurde und dessen langwelliger Teil neuerdings von SCHEIBE und Mitarbeitern[4]) mit grosser Dispersion aufgenommen worden ist. Wir betrachten hier nur das langwelligste Bandensystem. Es besteht aus einer einfachen Serie von intensiven sehr schmalen Banden mit einem Abstand von 1090 cm^{-1}. Alle übrigen Banden sind merklich schwächer. Die grosse Schärfe der Hauptbanden im Gegensatz zu einigen der schwächeren Banden ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass es sich um $\parallel$-Banden handelt, dass also das Übergangsmoment in der Symmetrieachse liegt. Dann kann nämlich nur ein Q-Zweig der Rotation um die Symmetrieachse mit ihrem kleinen Trägheitsmoment auftreten und, wenn das Trägheitsmoment in beiden Elektronenzuständen nur wenig verschieden ist, wie es hier tatsächlich der Fall ist (siehe weiter unten), fallen die einzelnen „Linien" des Q-Zweiges[5]) nahezu aufeinander und die Banden sind sehr schmal. Bei einer $\perp$-Bande kann sich die Quantenzahl der Rotation um die Symmetrieachse nur um $+1$ oder -1 ändern, d. h. es treten nur P- und R-Zweige dieser Rotation auf, die Banden wären wegen der Kleinheit des Trägheitsmoments um die Symmetrieachse viel breiter zu erwarten, als sie tatsächlich sind.

[1]) Vgl. KISTIAKOWSKY und NELLES, loc. cit. [2]) G. SCHEIBE und G. HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 390. 1930. [3]) A. HENRICI, Z. Physik **77**, 35. 1932. [4]) G. SCHEIBE, F. POVENZ und C. F. LINDSTRÖM, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 283. 1933. Herrn Prof. SCHEIBE danken wir sehr für die Möglichkeit, diese Arbeit schon im Manuskript kennenzulernen. [5]) Jede dieser „Linien" besteht aus je einem P-, Q- und R-Zweig.

Aus der damit erwiesenen Tatsache, dass es ||-Banden sind, folgt, wenn man annimmt, dass es sich um einen erlaubten Elektronenübergang handelt[1]), und dass der Grundzustand unentartet ist (Diamagnetismus), dass auch der obere Elektronenzustand unentartet ist (vgl. S. 434).

Der konstante Abstand der Serie der Hauptbanden 1090 cm^{-1} wurde schon früher[2]) als symmetrische Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe im angeregten Zustand, entsprechend der Frequenz 1250 cm^{-1} des Grundzustands gedeutet. Dabei ist nur auffällig, dass keine andere Frequenz mit ähnlicher Intensität auftritt. Das ist besonders schwer verständlich, wenn man, wie es früher geschah, den Elektronensprung der C—J-Bindung zuschreibt, da sich dann doch hauptsächlich die C—J-Schwingung, die im Grundzustand 525 cm^{-1} ist, ändern müsste[3]). Man umgeht alle Schwierigkeiten, wenn man annimmt, dass die Elektronenanregung hauptsächlich in der CH_3-Gruppe liegt. Dann ist nämlich einmal verständlich, warum gerade nur eine Serie von starken Banden auftritt, die einer Schwingung der CH_3-Gruppe entspricht (nämlich wegen der Änderung der Bindungsfestigkeit der CH_3-Gruppe, was sich ja auch in der geänderten Frequenz äussert[4])). Dass dagegen keine intensive Bandenfolge auftritt, die einer C—J-Schwingung entspricht, beruht dann darauf, dass der C—J-Kernabstand fast ungeändert bleibt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist ferner, dass eine ganz ähnliche Absorption in dem gleichen Gebiet nach SCHEIBE und Mitarbeitern (loc. cit.) ausser bei Äthyljodid auch bei zwei ganz anderen Molekülen, die die CH_3-Gruppe enthalten, auftritt, nämlich Aceton und Acet-

[1]) Die Stärke der Absorption lässt dies als sicher erscheinen. [2]) G. HERZBERG und G. SCHEIBE, loc. cit. [3]) Dass die Frequenz 1090 cm^{-1} einer C—J-Schwingung des oberen Zustands entspricht, scheint wegen ihrer Grösse äusserst unwahrscheinlich (siehe auch Anm. 2, S. 442). [4]) Von den übrigen drei Schwingungen der CH_3-Gruppe sind zwei entartet und können daher nur sehr schwach angeregt werden, die dritte ist die C—H-Valenzschwingung, die wegen ihrer Grösse kaum mit mehr als einem Quant angeregt sein kann, wenn es sich wie hier nur um eine kleine Kernabstandsänderung handelt (siehe weiter unten). Tatsächlich lassen sich zwei verhältnismässig starke Banden im System B bei 52330 und 53570 cm^{-1} zwanglos deuten, als Übergänge mit $\Delta v = 1$ für diese Schwingung. Die Abstände von den Banden B_1 bzw. B_2 sind 2620 bzw. 2770 cm^{-1}, was also die Frequenz der C—H-Valenzschwingung im oberen Zustand wäre. Das Kopplungsglied der beiden Schwingungen 1090 und 2620 cm^{-1} wäre danach allerdings ziemlich gross.

aldehyd[1]), ganz ähnlich etwa der Konstanz der Absorption der $C=O$-Gruppe bei etwa 3000 Å.

Auf der langwelligen Seite der Hauptbanden liegen noch zwei schwache Banden, die schon früher[2]) als Übergänge vom mit einem Quant schwingenden Grundzustand gedeutet wurden. Die Abstände von der ersten Hauptbande 525 und 1250 cm^{-1} sind genau gleich den im RAMAN-Effekt bzw. Ultrarot beobachteten Frequenzen. Bemerkenswert ist, dass als vorgelagerte Banden nur die totalsymmetrischen Schwingungen auftreten ($C-J$-Schwingung und Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe nach MECKE; die Valenzschwingung der CH_3-Gruppe kann wegen des BOLTZMANN-Faktors nicht beobachtet werden). Die $\perp$-Schwingung 885 cm^{-1} tritt, jedenfalls mit vergleichbarer Intensität, dagegen nicht auf[3]). Das ist in bester Übereinstimmung früheren Auswahlregeln. Es folgt daraus gleichzeitig, dass die Symmetrie des Moleküls im oberen Zustand dieselbe wie im unteren ist (dreizählige Achse).

Sehr auffällig ist ferner, dass die der Schwingung 1250 entsprechende vorgelagerte Bande etwas intensiver ist als die der Schwingung 525 entsprechende, trotzdem der BOLTZMANN-Faktor 11mal kleiner ist. Für die vorgelagerte Bande mit dem Abstand 1250 stimmt das Intensitätsverhältnis zur ersten Hauptbande ziemlich genau mit dem BOLTZMANN-Faktor überein[4]), die Bande mit dem Abstand 525 ist dagegen wesentlich schwächer, als dem BOLTZMANN-Faktor entsprechen würde. Dies ist eine sehr schöne Bestätigung dafür, dass der $C-J$-Kernabstand bei dem Elektronenübergang nicht merklich geändert wird bzw., dass der Elektronensprung hauptsächlich der CH_3-Gruppe zukommt. Wenn letzteres nämlich der Fall ist, kann ähnlich wie bei den nicht-totalsymmetrischen Schwingungen den Übergängen mit $\Delta v \neq 0$ nur eine sehr geringe Intensität zukommen, auch wenn die Frequenzen in beiden Zuständen merklich verschieden sind[5]).

---

[1]) Bemerkenswert ist, dass Formaldehyd, das keine CH_3-Gruppe enthält, in dem genannten Gebiet nicht absorbiert, sondern erst wieder viel weiter im Ultraviolett (vgl. G. HERZBERG, Trans. Farad. Soc. **27**, 378. 1931). [2]) G. HERZBERG und G. SCHEIBE, loc. cit. [3]) Vgl. G. HERZBERG, Leipziger Vorträge **1931**, 167 (vgl. Anmerkung bei der Korrektur, S. 445). [4]) G. HERZBERG und G. SCHEIBE, loc. cit. Diese Übereinstimmung ist gleichzeitig ein weiteres Argument dafür, dass die Frequenzen 1090 des angeregten Zustands und 1250 des Grundzustands denselben Schwingungen entsprechen. [5]) Eine gegen die Hauptbande (B_1) sehr

Für die schwächeren Banden des CH_3J hat zuerst HENRICI (loc. cit.) eine Analyse versucht. Er deutete einen Teil dieser Banden durch $\perp$-Schwingungen. Für eine Bande (50 500 cm^{-1}) ist dies durch die Untersuchung von SCHEIBE und Mitarbeitern bei grosser Dispersion bestätigt worden. Sie fanden bei dieser Bande nämlich eine sehr einfache Feinstruktur: Nahezu äquidistante Linien mit einem auffälligen Intensitätswechsel (jede dritte Linie stark), der gerade von der Art ist, wie er für ein solches Molekül mit dreizähliger Achse zu erwarten ist. Die Feinstruktur der Banden ist am einfachsten so zu erklären, dass es sich um eine $\perp$-Bande handelt, analog ähnlichen Banden im Ultrarot[1]). Jede einzelne der äquidistanten Linien ist ein Q-Zweig der zweiten Rotation um eine Achse $\perp$ zu $C—J$ mit dem sehr grossen Trägheitsmoment. Der Abstand der einzelnen Q-Zweige entspricht der Rotation um die Symmetrieachse. Die Tatsache, dass die Abstände der Linien sich nur langsam ändern[2]), zeigt, dass das Trägheitsmoment um die Symmetrieachse in beiden Zuständen nicht sehr verschieden ist[3]). Dass die Q-Zweige der zweiten Rotation linienförmig sind, beweist weiter, dass auch das Trägheitsmoment um die Achse senkrecht zur Symmetrieachse in beiden Zuständen ungefähr gleich gross ist, dass also der $C—J$-Abstand in beiden Zuständen nahezu gleich ist, wie es schon oben aus der Schwingungsstruktur geschlossen wurde.

Es muss erwähnt werden, dass wegen der Wechselwirkung zwischen Rotation und entarteter Schwingung[4]) an sich die Möglichkeit besteht, dass auch eine $\parallel$-Bande das Aussehen einer $\perp$-Bande hat, und zwar dann, wenn sie dem Übergang zwischen zwei einfach angeregten entarteten Schwingungszuständen entspricht. Würde man das aber hier annehmen, so würde folgen, dass im angeregten Zustand die Frequenz einer entarteten Schwingung etwa 1680 cm^{-1} ist, was

schwache $\parallel$-Bande mit dem Abstand 460 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit dem Obigen als Übergang vom schwingungslosen Grundzustand in einen Zustand, in dem nur die $C—J$-Schwingung einfach angeregt ist, zu deuten. Es scheint die einzige Bande zu sein, die hierfür in Frage kommt. Danach ist also die Frequenz der $C—J$-Schwingung im oberen Zustand 460 cm^{-1}.

[1]) Eine Nullücke zwischen P- und R-Zweig ist hier nicht zu erwarten (vgl. DENNISON, Rev. Mod. Phys. **3**, 280. 1931). [2]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. SCHEIBE ist eine solche Änderung in geringem Masse vorhanden. [3]) Wegen des Einflusses der Wechselwirkung von Schwingung und Rotation (vgl. Anm. 4) lässt sich über die genaue Grösse des Trägheitsmoments nichts aussagen. [4]) E. TELLER und L. TISZA, Z. Physik **73**, 791. 1932.

ziemlich unwahrscheinlich ist[1]). Dazu kommen noch Schwierigkeiten bei der Deutung der übrigen Banden, die dann entstehen würden. Wir wollen daher im folgenden von dieser Deutungsmöglichkeit absehen und also die genannte Bande 50500 cm^{-1} als $\perp$-Bande ansehen. Eine vollkommen eindeutige Entscheidung liesse sich durch Untersuchung des Temperatureinflusses erhalten.

Das Auftreten der $\perp$-Bande 50500 cm^{-1} und ihre Deutung durch eine $\perp$-Schwingung des oberen Zustands widerspricht nicht der Tatsache, dass die $\perp$-Schwingung 885 cm^{-1} des Grundzustands als vorgelagerte Bande nicht beobachtet wurde[2]). Die Intensität der $\perp$-Bande gegenüber den Hauptbanden ist nämlich so gering, dass eine zu den vorgelagerten Banden im gleichen Intensitätsverhältnis stehende Bande wegen des Boltzmann-Faktors nur äusserst schwach auftreten kann.

Die Anregung einer $\perp$-Schwingung bei dem Elektronenübergang bedeutet keineswegs, dass das Molekül etwa im oberen Zustand geknickt ist, denn, wie wir oben gesehen haben, können ja nicht-totalsymmetrische Schwingungen, wenn auch schwach, angeregt werden, wenn sich nur die betreffenden Frequenzen bei dem Elektronenübergang genügend stark ändern. Mit einer Knickung des Moleküls im oberen Zustand wäre auch die Tatsache des Intensitätswechsels ganz unvereinbar.

Die obige Deutung der $\perp$-Bande widerspricht aber zunächst der speziellen Auswahlregel, dass der Übergang vom schwingungslosen Grundzustand zu einem solchen angeregten Zustand, in dem eine entartete Schwingung einfach angeregt ist, verboten ist. Ausserdem sollten in einem erlaubten Elektronenübergang wie im vorliegenden Falle nur entweder $\|$- oder $\perp$-Banden, nicht beides, auftreten. Dass die Bande trotzdem auftritt, ist dadurch zu erklären, dass die speziellen Auswahlregeln nicht streng gelten, wie oben schon hervorgehoben wurde, und dass daher der zunächst verbotene Schwingungsübergang ganz schwach doch auftreten kann, aber nur mit einer verbotenen Momentkomponente, d. h. mit $\mathfrak{m}_\perp$, während der Elektronenübergang mit $\mathfrak{m}_\|$ erlaubt ist.

---

[1]) Die entarteten Frequenzen des Grundzustandes sind nämlich 885, 1445 und 3074 cm^{-1}. Da die totalsymmetrischen Schwingungen im oberen Zustand eine kleinere Frequenz haben als im unteren (siehe oben), ist es sehr unwahrscheinlich, dass die entarteten eine grössere Frequenz haben. Eine Abnahme der Schwingung 3074 cm^{-1} auf nahezu die Hälfte scheint aber andererseits ebenfalls unwahrscheinlich.

[2]) Vgl. jedoch Anmerkung bei der Korrektur, S. 445.

Damit ein solcher verbotener Übergang auftritt, ist nach dem Früheren notwendig, dass sich in der Nähe ein anderer störender Elektronenzustand anderer Symmetrie befindet, der ebenfalls mit dem Grundzustand kombinieren kann. Tatsächlich liegt sowohl etwa 1 Volt oberhalb wie unterhalb je ein Elektronenzustand, über deren Symmetrie allerdings nichts bekannt ist (die Zustände A und D in der Bezeichnung von HERZBERG und SCHEIBE[1])).

Das Schwingungsquant der hier betrachteten $\perp$-Schwingung des oberen Zustands beträgt etwa 800 cm^{-1} (Abstand der $\perp$-Bande von der ersten Hauptbande). Es ist unwahrscheinlich, dass die entsprechende Schwingung des Grundzustands diejenige ist, die die Frequenz 885 cm^{-1} hat und die von MECKE der Knickschwingung des Moleküls zugeordnet wird. Denn dann müsste schon allein wegen dieser annähernden Gleichheit der Frequenzen die Intensität der Bande äusserst klein sein. Es dürfte sich daher vielmehr um die entartete Schwingung handeln, die im Grundzustand die Grösse 1445 cm^{-1} hat (innere CH_3-Schwingung nach MECKE). Die starke Änderung der Frequenz macht dann einmal das Auftreten der Bande trotz des Verbots verständlich und ausserdem ist sie in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die Elektronenanregung in der CH_3-Gruppe liegt[2]).

---

[1]) HERZBERG und SCHEIBE, loc. cit. Der Zustand C kommt hier nicht in Frage, da er sicher dieselbe Symmetrie hat wie B.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach freundlicher brieflicher Mitteilung hat Herr Prof. SCHEIBE inzwischen die vorgelagerte $\perp$-Bande, die der Schwingung 885 cm^{-1} des Grundzustands entspricht, gefunden. Sie ist, wie zu erwarten, sehr viel schwächer als die vorgelagerte Bande mit dem Abstand 1250 cm^{-1}. Wie die oben diskutierte Bande zeigt sie Intensitätswechsel. Ausserdem fand SCHEIBE, dass auch die früher schon beobachtete schwache Bande 50025 cm^{-1}, deren Abstand von der Hauptbande B_1 nur 315 cm^{-1} beträgt, eine Feinstruktur zeigt, die dafür spricht, dass es sich um eine $\perp$-Bande handelt. — Die Beobachtung der Frequenz 885 cm^{-1} als vorgelagerte Bande könnte zunächst entgegen dem oben Gesagten zu der Meinung führen, dass die $\perp$-Bande 50500 cm^{-1} dieser vorgelagerten Bande entspricht. Es scheint uns aber viel wahrscheinlicher, dass der neuen vorgelagerten Bande die $\perp$-Bande 50025 cm^{-1} entspricht, dass also die Schwingung, die im unteren Zustand die Frequenz 885 cm^{-1} hat (die Knickschwingung des Moleküls) im oberen Zustand nur die Frequenz 315 cm^{-1} hat, während die $\perp$-Schwingung 1445 cm^{-1} des Grundzustands, wie oben angenommen, zu 800 cm^{-1} im oberen Zustand wird. — Nach den neueren Untersuchungen von SCHEIBE (loc. cit.) hat die vorgelagerte Bande mit dem Abstand 525 cm^{-1} auch eine kompliziertere Struktur. Dies ist am einfachsten dadurch zu erklären, dass sie durch Überlagerung zweier Banden zustande kommt, nämlich einmal der Bande, die der $C-J$-Schwingung des unteren Zustands gemäss der früheren Deutung entspricht und ausserdem einem Übergang

Gerade dieses Beispiel des CH_3J zeigt sehr deutlich durch den Nachweis von sowohl $\|$- wie $\perp$-Banden im selben Bandensystem die Gültigkeit der oben abgeleiteten Auswahlregeln und den Nutzen, den sie bei der Deutung von Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle bringen können.

Herrn Prof. FRANCK möchten wir für freundliche Diskussionen herzlich danken.

---

zwischen zwei Zuständen, in denen jeweils die Knickschwingung des Moleküls (885 im Grundzustand und 315 im oberen Zustand) einfach angeregt ist. Dies gibt gerade eine vorgelagerte Bande im Abstand von etwa 550 cm^{-1} von der ersten Hauptbande und dies ist andererseits auch die einzige vorgelagerte Bande, die ausser den schon genannten noch zu erwarten ist und, wenn das Obige richtig ist, auch auftreten muss. Damit sind alle im Quarzultraviolett beobachteten Banden in, wie uns scheint, einfacher Weise gedeutet. In der folgenden Tabelle sind die Schwingungsfrequenzen des CH_3J in den beiden Elektronenzuständen zusammengestellt:

		Grundzustand	Oberer Zustand
Totalsym.	$C-H$ Valenzschw. . .	2970	2620
	$C-H$ Deform.-Schw. .	1250	1090
	$C-J$ Valenzschw. . . .	~500	460
Entartete	$C-H$ Valenzschw. . .	3074	?
	$C-H$ Deform.-Schw. .	1445	~800
	Knickschwingung . . .	~885	315

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.
Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Februar 1933.

Die Selbstdiffusion des Wasserstoffes.

Von

P. Harteck und H. W. Schmidt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 3. 33.)

Der Selbstdiffusionskoeffizient des Wasserstoffes (Diffusion von Para- in Normal-H_2) wurde nach zwei verschiedenen Methoden gemessen:

a) Nach einer dynamischen Methode, die für 0° C den Wert

$$D = 1{\cdot}28_5 \pm 0{\cdot}002_5$$

lieferte.

b) Nach einer statischen Methode (Rückdiffusion), die gestattete, den S.D.K. bei 85° und 20·4° abs. zu bestimmen:

$$D_{85} = 0{\cdot}172 \pm 0{\cdot}008,$$
$$D_{20{\cdot}4} = 0{\cdot}00816 \pm 0{\cdot}0002.$$

Es werden die experimentellen Werte mit den auf verschiedenem Wege berechneten verglichen.

Ferner wird gezeigt, dass die beiden Wasserstoffmodifikationen innerhalb der Messgenauigkeit von 1°/₀₀ dieselben gaskinetischen Eigenschaften (innere Reibung) bis 20·4° abs. besitzen, so dass man berechtigt ist, die Diffusion von Para- in Normal-H_2 als Selbstdiffusionsproblem anzusprechen.

Die bei der experimentellen Prüfung der Fickschen Diffusionsgleichung

$$\dot{u} = D \cdot u''$$

auftretende Konstante D bezog sich bisher stets auf einen Diffusionsvorgang zwischen zwei verschiedenen Gasen, da man nur diesen experimentell verfolgen konnte. Messbar war also immer nur die Diffusion eines Gases in ein anderes. Die exakte mathematische Darstellung eines solchen gegenseitigen D.K.[1]) aus gaskinetischen Daten ergibt komplizierte Formeln nach der Stefan-Maxwellschen[2]) Theorie für elastische Kugeln, z. B.:

$$D_{12} = \frac{2}{3\pi(\nu_1 + \nu_2) S_{12}^2} \sqrt{\frac{2RT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}, \tag{1}$$

worin ν_1 und ν_2 die Konzentrationen, S_{12} den Abstand der Molekülmittelpunkte beim Zusammenstoss und m_1 und m_2 die Massen der

---

[1]) D.K. als Abkürzung für Diffusionskoeffizient. [2]) Stefan - Maxwell, Gesammelte Werke, Bd. I, S. 392. Bd. II, S. 57.

beiden Komponenten bedeuten. D_{12} ist von der Konzentration der beiden Partner abhängig.

Für den Fall identischer Eigenschaften der beiden Gase, also im Falle der Selbstdiffusion, geht Formel (1) über in

$$D = \frac{2}{3} \cdot \frac{\bar{c}}{\sqrt{2} \cdot \pi \nu' \sigma^2}, \tag{2}$$

wobei $c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$ die mittlere Geschwindigkeit, σ den Moleküldurchmesser $\nu' = \nu_1 + \nu_2$ bedeuten.

Um aus experimentellen Daten zu den S.D.K.[1]) zu gelangen, wird folgender Weg eingeschlagen[2]): Man lässt drei verschiedene Gase (1, 2, 3) gegenseitig diffundieren (1—2, 1—3, 2—3) und kennt dadurch D_{12}, D_{13} und D_{23}. In die Gleichung (1) eingesetzt, ergeben diese Werte die zugehörigen S_{12}, S_{13} und S_{23}, aus denen sich wiederum die σ_1, σ_2 und σ_3, die man für die Gleichung (2) braucht, leicht berechnen lassen.

Die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse für den S.D.K. des Wasserstoffes streuen etwa 5 bis 8% und geben daher nur mangelhaft die Möglichkeit, die wichtige gaskinetische Beziehung

$$D = f \frac{\eta}{\varrho} \tag{3}$$

zu prüfen. In (3) bedeuten η den Viscositätskoeffizienten, ϱ die Dichte des Gases, f ist ein Zahlenfaktor, der von dem zwischen den Molekülen des betreffenden Gases herrschenden Kraftgesetz abhängt.

Die Theorie von Meyer ergibt die Beziehung:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \frac{\bar{c}}{\sqrt{2}\, \pi \nu \sigma^2} \quad \text{bzw.} \quad D = \frac{\eta}{\varrho}. \tag{2a}$$

Diese Theorie ist nicht streng exakt. Sie lässt sich nachträglich unter Berücksichtigung der Persistenz der Geschwindigkeiten (für starr elastische Kugeln) korrigieren. Man erhält dann für den Faktor $f = 1{\cdot}34$. Die Stefan-Maxwellsche Berechnung [vgl. Gleichung (2)] von D ergibt in Kombination mit dem durch Persistenz und Kraftgesetz für elastische Kugeln korrigierten Wert[3]) von $\eta = 0{\cdot}499\, \bar{c}\, \varrho\, \lambda$ den Faktor $f = 1{\cdot}336$, einen Wert, der wie der obige von 1·34 sich befriedigend in die Reihe der experimentellen Ergebnisse einfügt. Aber auch diese Theorie ist nur als ein idealisierendes Näherungsverfahren zu werten, da sie ja das Kraftgesetz, mit welchem sich die Moleküle abstossen, nicht berücksichtigt, sondern elastische Kugeln

[1]) S.D.K. als Abkürzung für Selbstdiffusionskoeffizient. [2]) Jeans, Dynamische Theorie der Gase, S. 408ff. [3]) Chapman, Phil. Trans. (A) **216**, 279. 1915.

voraussetzt. Die Einführung bestimmter Kraftgesetze der Art $K r^{-s}$ (es werden nur abstossende Kräfte berücksichtigt) in die allgemeine Transportgleichung wird in den Arbeiten von MAXWELL[1]), CHAPMAN[2]) u. a. behandelt. Die Durchführung der Rechnung ist ein schwieriges, nur in zwei diskreten Fällen lösbares Problem, nämlich für $s=5$ und $s=\infty$ (elastische Kugeln). Die Rechnung ergibt im ersten Falle $f=1{\cdot}55$, im zweiten $f=1{\cdot}20$. Die f-Werte scheinen für alle bisher gemessenen Gase zwischen $f=1{\cdot}2$ und $f=1{\cdot}55$ zu liegen. Voraussetzung für die Berechnung des D.K. ist also die Kenntnis des Kraftgesetzes. Da dieses jedoch im allgemeinen unbekannt ist, kann man nur rückwärts aus der Grösse des Faktors f auf das Kraftgesetz schliessen.

Ferner können anziehende Kräfte nicht berücksichtigt werden, da dies zu Schwierigkeiten führt, die bisher noch nicht überwunden werden konnten.

Die Entdeckung der beiden H_2-Modifikationen gibt erstmalig die Möglichkeit, den Vorgang der Selbstdiffusion durch direkte Messungen zu verfolgen. Der D.K. wurde nach zweierlei Methoden bestimmt. Im ersten Falle sind zwei gleich lange Präzisionsrohre durch einen Hahn genau gleicher Bohrung verbunden[3]). Bei geschlossenem Hahn werden die verschiedenen Gasarten in beide Rohre eingeführt. Öffnen des Hahnes leitet die Diffusion ein, Schliessen beendet sie. Die aus der nachfolgenden Analyse gemessene Diffusion ermöglicht die Berechnung des S.D.K. Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, jedoch ist sie nur bequem für ein enges Temperaturintervall in der Gegend von etwa 20° C.

Im zweiten Falle wurde der S.D.K. mit Hilfe der HERTZschen „Rückdiffusion"[4]) gemessen. Setzt man nämlich einem Gasstrom, der durch ein gleichmässig weites Rohr strömt, seitlich an der Stelle x ein anderes Gas zu, so diffundiert dieses gegen den Strom, ein Vorgang, der für das lineare Problem durch die Gleichung

$$\dot{c} = D\frac{d^2 c}{d x^2} + v_x \frac{d c}{d x} \tag{4}$$

beschrieben wird. Im stationären Zustand, also für $\dot{c}=0$, ist die Ortsabhängigkeit der Konzentration

$$C_x = C_0 e^{-\frac{v(x-x_0)}{D}}.$$

---

[1]) MAXWELL, Collected Works **2**, 1, 343. 1890. [2]) CHAPMAN, Phil. Trans. (A) **216**, 279. 1915. **217**, 115. 1916. [3]) LOSCHMID, Ber. Wien. Akad. **1862**, **1870**. STEFAN, Ber. Wien. Akad. **1870**. [4]) HERTZ, Z. Physik **19**, 35. 1923.

Diese Methode liefert keine so genauen Ergebnisse wie die erste, da eine nicht unbeträchtliche Unsicherheit der Randbedingungen infolge der Apparaturkonstanten herrscht. Jedoch erlaubt sie Messungen über ein sehr grosses Temperaturintervall auszuführen. Im vorliegenden Falle wurden mit derselben Versuchsanordnung Messungen von 20·4° abs. (Siedepunkt von H_2) bis Zimmertemperatur durchgeführt. Bei noch höheren Temperaturen zu messen, bestand keine Notwendigkeit, da dann die Änderung des D.K. mit der Temperatur durch die gaskinetischen Formeln sehr genau wiedergegeben werden dürfte.

1. Experimentelle Einzelheiten der dynamischen Methode.

Die Gase diffundierten in einem Präzisionsrohr aus Messing. Auch der Hahn besass eine Präzisionsbohrung. Die Diffusionsanordnung war in einem Thermostaten eingebaut.

Die Messung begann mit dem vollständigen Evakuieren der Apparatur. Dann wurde die eine Rohrhälfte + Hahnbohrung mit Para-H_2, die andere Hälfte mit Normal-H_2 gefüllt. Der Wasserstoff wurde aus einer Bombe langsam durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kohleabsorptionsgefäss geleitet und das para-H_2-reiche Gemisch dem Diffusionsrohr zugeführt. Um normalen Wasserstoff zu erhalten, leitete man diesen Gasstrom ausserdem über glühendes Nickel.

Mit dem Öffnen des Hahnes begann die Diffusion. Nach dem Schliessen, welches nach etwa 10 Minuten erfolgte, wartete man bis zur Analyse etwa 20 Minuten, damit die Rohrinhalte sich vollständig durch Diffusion vermischen konnten.

Besondere Schwierigkeit bereitete die Tatsache, dass sich Para-H_2 an der Messingoberfläche der Rohre während der Messung merklich in Normal-H_2 umsetzte. Schliesslich gelang es, die katalysierende Oberfläche der Rohrwandungen mit H_2S mindestens für die Dauer je eines Versuchs zu vergiften[1]).

Aus den beiden Rohrenden wurden nach beendeter Diffusion Proben entnommen und in ein Messgefäss zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit geleitet. Dieses Gefäss war ursprünglich so gebaut, wie es Bonhoeffer und Harteck[2]) für die Bestimmung der Para-H_2-Konzentrationen in ihrer ersten Arbeit angegeben hatten. Der Wollaston-Draht wurde dort durch das Gewicht einer kleinen Glasperle gespannt und so in seiner Lage zu den Wandungen fixiert. Da diese Anordnung sehr empfindlich gegen Erschütterungen war, wurde sie in der Weise modifiziert, dass man den Wollaston-Draht unterhalb einer oder beider Lötstellen zu einer feinen Spirale drehte, die nicht mit abgeätzt wurde. Der Draht bleibt dann stets gespannt und war auch gegen starke Erschütterungen unempfindlich. Die Stärke der verwandten Drähte war 3 bis 5 μ.

[1]) Vgl. dazu auch Bonhoeffer und Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 231. 1932.
[2]) Bonhoeffer und Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 119. 1929.

Durch Einschalten des Gefässes in eine WHEATSTONEsche Brückenanordnung konnte man die Überhitzung des Drahtes bzw. seinen Widerstand messen (Näheres über die Technik dieser Messung vgl. bei BONHOEFFER und HARTECK[1])).

Zur Berechnung der Diffusionskonstante brauchte man zwei Werte. 1. Vor der Einfüllung den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von Normal-H_2 und para-H_2-reichem H_2; 2. die Änderung der Wärmeleitfähigkeit der beiden Gasproben nach vollendeter Diffusion.

Wie eigene Versuche sowie die von A. FARKAS[2]) zeigten, ist die Änderung der Überhitzung des Pt-Drahtes linear proportional der Para-H_2-Konzentration. Es sei darauf hingewiesen, dass es prinzipiell ohne Belang ist, ob man die Messung mit 100%igem Para-H_2 ausführt oder mit mehr oder minder über 25% angereichertem Para-H_2, da ja bei den Messungen nur die relative Konzentrationsänderung beobachtet wird. Im übrigen lässt sich natürlich mit para-H_2-reicheren Gemischen eine grössere Messgenauigkeit erzielen.

Beim Füllen und Leeren des Messgefässes musste sehr sorgfältig verfahren werden. Das Gefäss musste vor einer Messung mit der betreffenden Gasart ausgespült werden, denn es durfte im Laufe einer Messreihe niemals scharf evakuiert werden, da sonst durch Änderung des Akkomodationskoeffizienten des Pt-Drahtes Störungen in der Übergangswärmeleitfähigkeit eintraten (Fülldruck 80 mm Hg).

Der S.D.K. wurde auf dieselbe Art errechnet, in der LOSCHMID[3]) seine Diffusionsversuche auswertete. Die Lösung der Diffusionsgleichung

$$\dot{u} = D \cdot \overset{\prime\prime}{u}$$

führt unter den durch die Apparatur gegebenen Randbedingungen zu einer Lösung der Form

$$\frac{a-b}{a+b} = \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-\frac{\pi^2}{l^2}Dt} + \frac{1}{9}e^{\frac{9\pi^2}{l^2}Dt} + \cdots\right),$$

wobei in diesem Falle a die in einem Rohr zurückgebliebene, b die hinüberdiffundierte Menge bedeuten.

Man sieht, dass bei der erreichbaren Genauigkeit das zweite und die folgenden Glieder vernachlässigt werden können. Unter den gegebenen Versuchsverhältnissen: Dauer der Diffusion, $t = 600$ sec, Länge der beiden Rohre zusammen $l = 91{\cdot}13$ cm, beträgt der numerische Wert des zweiten Gliedes nur mehr etwa den $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ten Teil dessen

---

[1]) BONHOEFFER und HARTECK, loc. cit. [2]) A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) 10, 419. 1930. [3]) LOSCHMID, loc. cit. R. SCHMIDT, Ann. Physik 14, 801. 1904 und andere.

vom ersten Glied. Daher erhält man aus Gleichung (5) für den S.D.K. vereinfachten Ausdruck:

$$D = \frac{l^2}{t\pi^2} \cdot \ln\left(\frac{\pi^2}{8} \cdot \frac{a-b}{a+b}\right).$$

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Es stehen in

Spalte 1 die Versuchstemperatur;

Spalte 2 die Differenz der Widerstände des überhitzten Drahtes beim Füllen mit Normal- bzw. Para-H_2 in Ω (der Unterschied dieser Werte bei den einzelnen Versuchen ist durch die Verwendung verschiedener Messgefässe bedingt);

Spalte 3 Ω (norm.) $-$ Ω (norm. nach Diffusion) bzw. Ω (para) $-$ Ω (para nach Diffusion) daraus;

Spalte 4 die überdiffundierte Menge in Prozenten;

Spalte 5 die Diffusionsdauer in Sekunden;

Spalte 6 Diffusionskoeffizient bei Versuchstemperatur und Versuchsdruck;

Spalte 7 D.K. umgerechnet auf 20° C.

Das arithmetische Mittel der Werte von D_{20} ergibt:

$$D_{20}^{785\ \mathrm{mm}} = 1{\cdot}39_6 \pm 0{\cdot}002_5.$$

Da bei allen Versuchen stets ein Überdruck von 2·50 cm bei der Füllung herrschte, ergibt sich für den Druck von 760 mm Hg und 0° C der korrigierte Wert

$$\mathbf{D = 1{\cdot}28_5 \pm 0{\cdot}002_5.}$$

Die Korrektion erfolgte unter Anwendung der SUTHERLANDschen Temperaturabhängigkeit

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{C+T_0}{C+T}$$

mit dem für das vorliegende Temperaturgebiet wahrscheinlichsten Wert von $C = 80$[1]). Der wahrscheinliche Fehler ist aus der Streuung der einzelnen Messwerte errechnet. Immerhin muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass ein systematischer Fehler — für den allerdings keinerlei Anhaltspunkte vorhanden sind — die Resultate weniger exakt macht, als der sehr kleine wahrscheinliche Fehler von nur 2‰.

Der gefundene D-Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der auf S. 448 beschriebenen indirekten Methode durch Verwendung dreier Diffusionspaare, die zwischen $D = 1{\cdot}26$ und $D = 1{\cdot}34$ streuen. Aus Viscositäts- und Dichtemessungen die Diffusionskon-

1) Vgl. Literaturangabe in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

stante nach $D = f\frac{\eta}{\varrho}$ zu berechnen, stösst bekanntlich insofern auf Schwierigkeiten, als man nicht das Gesetz der abstossenden Kräfte $(k \cdot r^{-s})$ kennt, welches für die Bestimmung des Faktors f notwendig ist. Nach der Theorie ergibt sich für diesen Zahlenfaktor der ungefähre Wert

$$f = \frac{15 \cdot (s-1)}{4\,s} \cdot \frac{I_2(s)}{I_1(s)},$$

wobei $I_1(s)$ und $I_2(s)$ gewisse Integrale[1]) bedeuten. Die bei CHAPMAN[2]) für $I_1(s)$ und $I_2(s)$ angegebenen Werte ergeben umgerechnet folgende Zahlen für f:

$s =$	5	7	9	11	15	∞
$f =$	1·55	1·49	1·44	1·41	1·37	1·25

für $s = 15$ ergibt sich also wegen $\frac{\eta}{\varrho} = 0{\cdot}939$ $D = 1{\cdot}29$. Die Anwendung dieser Berechnungsweise setzt kugelförmige Moleküle voraus, was bei Wasserstoff weitgehend der Fall sein dürfte.

Tabelle 1.

Nr.	T ° C	$\Omega_n - \Omega_p$	$\Delta\Omega$	Diff. Menge %	t_{sec}	D_t	D_{20}
1	21·1	4·44	1·56	35·135	600	$1{\cdot}41_0$	$1{\cdot}40_0$
2	21·3	4·87	1·72	35·32	600	$1{\cdot}42_4$	$1{\cdot}41_2$
3	20·5	3·96	1·58	39·90	840	$1{\cdot}39_2$	$1{\cdot}38_7$
4	20·4	3·68	1·30	35·326	610	$1{\cdot}40_0$	$1{\cdot}39_5$
5	22·5	3·95	1·39	35·19	600	$1{\cdot}41_0$	$1{\cdot}38_7$
6	21·3	4·92	1·73	35·16	600	$1{\cdot}40_6$	$1{\cdot}39_5$
7	21·6	2·25	0·79	35·11	600	$1{\cdot}40_4$	$1{\cdot}39_0$
8	22·0	2·72	1·03	37·87	720	$1{\cdot}41_0$	$1{\cdot}39_2$
9	21·2	2·44	0·86	35·25	600	$1{\cdot}41_6$	$1{\cdot}40_5$
10	19·3	3·86	1·35	34·97	600	$1{\cdot}39_1$	$1{\cdot}39_7$
11	23·8	4·82	1·70	35·27	600	$1{\cdot}41_9$	$1{\cdot}38_6$
12	19·2	3·58	1·25	35·055	600	$1{\cdot}40_0$	$1{\cdot}40_6$

2. Experimentelle Einzelheiten der statistischen Methode (Rückdiffusion).

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des S.D.K. bis zu tiefen Temperaturen war es notwendig, mit einer Anordnung zu arbeiten, bei der keine einzufettenden beweglichen Teile vorkamen. Dafür schien sich die statische Methode der Rückdiffusion am besten zu eignen (vgl. S. 449). Die Apparatur musste also, soweit sie in das Temperaturbad eintauchte, aus einem Stück bestehen. Sie war aus normalem Thüringer Glas geblasen und sorgfältig gekühlt. Der Hauptteil ist aus der Figur 1 leicht erkenntlich. Dem Apparat musste die schmale Form

[1]) MAXWELL, Collected Works **2**, 36. 1890. JEANS, loc. cit., S. 279ff.
[2]) CHAPMAN, Phil. Mag. **7**, 10. 1929.

gegeben werden, damit er in einem grossen DEWAR-Gefäss (Durchmesser 8·5 cm, Höhe 35 cm) bequem Platz hatte. Bei A trat Normal-H_2, bei B Para-H_2 ein. Bei K war das Rohr zu einem kleinen Kolben erweitert, der den Zweck hatte, an dieser Stelle eine gute Durchmischung zu ermöglichen; denn infolge der Querschnittsvergrösserung ist die lineare Strömungsgeschwindigkeit dort geringer.

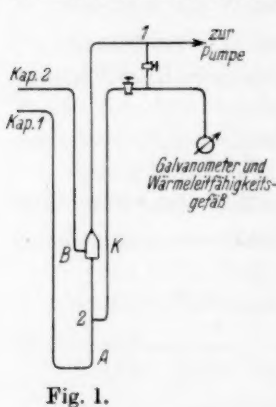


Fig. 1.

Die bei 1 und 2 angeblasenen Glasrohre dienten als Sonden. Sie konnten mit dem Messgefäss verbunden werden. Sonde 1 diente zur Bestimmung von c_0, der Konzentration von Para-H_2 in völlig durchmischtem Gasstrom, Sonde 2 zur Konzentrationsbestimmung in der Diffusionszone.

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine genaue Messung war die absolute Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit während einer Messung. Dies wurde dadurch erreicht, dass man die Strömung in der Apparatur durch fest eingebaute und auf konstanter Temperatur gehaltene Kapillaren einregulierte. Kapillare 1 und 2 regelten die Zuströmungsgeschwindigkeiten der beiden Wasserstoffarten[1]). Diese beiden und auch Kapillare 3 (zwischen Diffusionsapparatur und Pumpe) waren so eingebaut, dass sie bequem ausgewechselt und durch Eintauchen in DEWAR-Gefässe auf gewünschten Temperaturen gehalten werden konnten.

Zur Berechnung des S.D.K. aus Gleichung (4)

$$D = \frac{v(x - x_0)}{\ln \frac{c_0}{c_x}} \tag{6}$$

[1]) Die Strömung von Gasen durch Röhren wird durch die POISEUILLEsche Gleichung wiedergegeben:

$$\dot{n} = \frac{\pi d^4 (p_1^2 - p_x^2)}{128 l \eta_T R T}, \tag{1}$$

wobei $\dot{n}$ die pro Zeiteinheit durchströmende Molzahl, d den Rohrdurchmesser, l die Länge, η_T den Viscositätskoeffizienten und $(p_1 - p_x)$ das Druckgefälle bedeuten. In unserem speziellen Falle, in dem zwei Kapillaren den Versuchsdruck bestimmten, war der Anfangsdruck ~ 760 mm Hg, so dass neben ihm in der Gleichung (1) das Glied p_x (der Versuchsdruck) verschwindet. Da andererseits hinter der zweiten Kapillare der Druck so klein (0·005 mm) war, dass er seinerseits neben dem Versuchsdruck zu vernachlässigen war, erhält man die einfache Beziehung für p_x:

$$\text{const} = \frac{760^2 d_1^4}{l_1 T_1 \eta_{T_1}} = \frac{p_x^2 d_2^4}{l_1 T_2 \eta_{T_2}}. \tag{2}$$

Die Austrittskapillaren waren etwa 1·5 mm weit, die Eintrittskapillare etwa 0·1 mm, die Längen betrugen ~ 15 cm.

ist die Kenntnis von v, $(x-x_0)$ und $\frac{c_0}{c_x}$ notwendig. Formel (6) zeigt, dass es nur auf die Menge von H_2 ankommt, welche durch den Querschnitt der Apparatur fliesst. Der Druck in der Apparatur braucht also nicht bekannt zu sein, da ja sowohl D als auch v dem Druck umgekehrt proportional sind. Es empfiehlt sich jedoch, den Druck ziemlich niedrig zu wählen, damit der jeweilige stationäre Zustand sich möglichst schnell durch Diffusion im Messgefäss einstellen kann. Die vorliegenden Messungen wurden bei einem Druck von etwa 1·5 mm Hg ausgeführt.

Die Geschwindigkeit v ist durch die Menge von H_2 gegeben, welche pro Zeiteinheit durch den Querschnitt des Rohres fliesst. Diese H_2-Menge lässt sich einfach bestimmen, indem man entweder die Zeit stoppt, welche erforderlich ist, um am Eingang der Apparatur eine H_2-Pipette mit H_2SO_4 vollzusaugen, oder indem man das von der Pumpe abgegebene Gas in einer Bürette auffängt. Zur Berechnung von v muss das Gasvolumen auf die entsprechende Versuchstemperatur reduziert werden. Dass die Anwendung der idealen Gasgesetze bei der Dichteberechnung auch noch für 20·4° abs. erlaubt war, ergab eine Extrapolation der Wasserstoffisothermen auf den Versuchsdruck von 1·5 mm Hg.

Verlauf einer Messung.

Zuerst liess man Normal-H_2 durch beide Kapillaren A und B einströmen und bestimmte den Widerstand des Messdrahtes Ω_n, wenn das Messgefäss mit 1 bzw. 2 verbunden war. Man hatte damit gleichzeitig ein Mass für den Druckabfall zwischen 1 und 2 $({}_1\Omega_n - {}_2\Omega_n)$, da die Wärmeleitfähigkeits-Messanordnung bei $\sim$1·5 mm Hg sehr druckempfindlich ist. Dann schaltete man so um, dass bei A der Normal-H_2 blieb, bei B stattdessen die gleiche Menge Para-H_2 einströmte. Die Messung bei 1 ergab dann ${}_1\Omega_0$, das Mischungsverhältnis der beiden Gasarten, bei 2 ${}_2\Omega_R$, das durch die Rückdiffusion bestimmte Gemisch. Die Berechnung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c_x}{c_0}$ sei an Daten erläutert:

${}_1\Omega_n = 955{\cdot}00$	${}_1\Omega_0 = 953{\cdot}80$
${}_2\Omega_n = 954{\cdot}00$	${}_2\Omega_R = 953{\cdot}20$

Das Gemisch ohne Diffusion, bei 2 gemessen, hätte den Widerstand von $953{\cdot}80-(955-954) = 952{\cdot}80\ \Omega$, da die kleinen Widerstandsänderungen durch Para-H_2-Konzentrationsänderung und Druckänderung sich additiv verhalten. Reiner Normal-H_2 hat an dieser Stelle 954·00 Ω. Das Diffusionsgemisch hat bei 2 953·20 Ω. An dieser Stelle ist daher die Konzentration des Gemisches nur noch

$$\frac{c_x}{c_0} = \frac{954{\cdot}00 - 953{\cdot}20}{954{\cdot}00 - 952{\cdot}80} = 0{\cdot}667.$$

Die Entfernung $(x-x_0)$ ist nicht, wie man zunächst glauben könnte, sehr genau abzumessen, da ja eine geblasene Glasapparatur keine scharfen Kanten besitzt, und ausserdem die Zuleitung 2 einen Durchmesser von etwa 6 mm besass. Die Abmessung ergab sich zu $5{\cdot}5 \pm 0{\cdot}3$ cm. Wenn man den nach Methode 1 gemessenen D.K. als bekannt annimmt, so kann man für die gleiche Temperatur rückwärts bei Kenntnis von v die Entfernung $(x-x_0)$ errechnen. Dies ergab $(x-x_0) = 5{\cdot}6$ cm, und mit dieser Entfernung wurden unsere Rechnungen ausgeführt. Jedoch ist diese Entfernung infolge der Streuung von D_0 mit einer Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}18$ cm behaftet.

Die Ergebnisse in der Tabelle 2 geben die Temperaturabhängigkeit von D mit der zu erwartenden Genauigkeit wieder. Bei einer formelmässigen Wiedergabe von $D = f(T)$ gibt die SUTHERLANDsche Beziehung durchweg zu tiefe Werte[1]). Dass die SUTHERLANDsche Darstellung bei tiefen Temperaturen versagt, ergibt sich ausser aus Arbeiten verschiedener Autoren[2]) auch aus der Betrachtung der vorliegenden Tabelle. Der aus der Beziehung $D = f \cdot \frac{\eta}{\varrho}$ errechnete Faktor f ändert sich im Temperaturintervall 20·4° bis 273° abs. nur um wenige Prozente.

Tabelle 2.

T abs.	D_T	D Mittelwert	$\eta \cdot 10^{-7}$	$\varrho \cdot 10^{-7}$	$\frac{\eta}{\varrho}$	$f = D \cdot \frac{\varrho}{\eta}$	$\frac{D_0}{D_t}$ experim.	$\frac{D_0}{D_t}$ ber. n. SUTH. 80
273°	1·20 1·31 1·26	1·26 $x = 5{\cdot}5 \pm 0{\cdot}3$ cm 1·28 $x = 5{\cdot}6 \pm 0{\cdot}18$ cm	844	899	0·939	1·37 ± 0·05	1	1
85°	0·158 0·190 0·161 0·177	0·172 ± 0·008	377	2890	0·130	1·32 ± 0·06	7·45	8·2
20·4°	0·00805 0·00830 0·00815	0·00816 ± 0·00011[3])	86	13500	0·0064	1·28 ± 0·02	157·0	184

[1]) Siehe auch KAMMERLINGH-ONNES und S. WEBER, Comm. Leiden **134** b, 18. [2]) Quellenangabe: CHAPMAN, Phil. Trans. (A) **216**, 342. 1915. [3]) Die Messungen bei 20·4° abs. sind genauer als bei 85° abs., da bei 20·4° abs. einerseits mit 99·7% H_2-para gearbeitet wurde (bei den anderen Versuchen 50% H_2-para), andererseits die Kapillaren für diese Temperatur dimensioniert waren.

Anhang.

Es steht noch die Frage offen, ob man berechtigt war, für das ganze Temperaturintervall, in welchem die Diffusionsversuche angestellt worden waren, die gaskinetischen Eigenschaften der beiden H_2-Modifikationen als gleich anzusetzen. Der Dampfdruckunterschied zwischen Para- und Ortho-H_2 am $Kp._{760}$ von 5% liess nämlich verschiedene SUTHERLANDsche Konstanten vermuten. Deswegen wurde untersucht, ob sich insbesondere bei tiefen Temperaturen ein Unterschied der inneren Reibung von H_2-para und H_2-normal feststellen lässt. Denn falls die Konstanten der inneren Reibung der beiden H_2-Arten denselben Wert besitzt, so darf man dies auch für die D.K. annehmen [vgl. Formel (3)].

Die Messung bestand im wesentlichen darin, dass man die beiden H_2-Arten abwechselnd durch eine auf 100° C erwärmte Kapillare eintreten liess und die Austrittskapillare auf die gewünschte tiefe Temperatur brachte. Die dabei eventuell auftretenden Änderungen des Druckes geben dann ein Mass für die Viscositätsänderung infolge verschiedener SUTHERLANDscher Konstanten[1]). Es handelt sich hier natürlich nur um Relativmessungen. Der Druck wurde auf zwei Arten gemessen: 1. Mit einem Vakuummeter, 2. mit dem oben beschriebenen Wärmeleitfähigkeits-Messgefäss.

Das Vakuummeter arbeitet indirekt: Ein kleines Thermoelement wird durch einen Heizdraht je nach dem herrschenden Druck mehr oder minder stark erhitzt. Bei beiden Messgefässen kam es experimentell in erster Linie darauf an, ausschliesslich Druckänderungen zu messen, dagegen die Unterschiede der spezifischen Wärme zwischen Para- und Normal-H_2 auszuschalten. Das Vakuummeter arbeitet bei Zimmertemperatur und gibt bei gleichen Drucken zwischen Para- und Normal-H_2 den EMK-Unterschied, von 0·1 bis 0·3 mVolt je nach dem herrschenden Gesamtdruck. Das Messgefäss ist grössenordnungsmässig empfindlicher. Es wurde zur möglichst starken Herabminderung des genannten Effektes in ein Bad siedenden Anilins (176° C) getaucht. Jedoch zeigen noch in diesem Temperaturgebiet die spezifischen Wärmen einen merklichen Unterschied.

Da für dieses Temperaturgebiet die Rotationswärmen C der H_2-Arten noch nicht berechnet sind, wurde dies für 473° abs. (200° C) ausgeführt[1]). (Diese Tem-

[1]) Aus Gleichung (2) in der Anm. 1, S. 454, sieht man, dass der Druck p bei konstanter Temperatur sich proportional $\sqrt{\eta}$ ändert. [2]) Vgl. auch BEUTLER, Z. Physik **50**, 581. 1928. DAEUMICHEN, Z. Physik **62**, 414. 1930.

peratur stellt roh das Mittel dar von Badtemperatur und überhitztem Messdraht.) Es ergab sich für $x = 0{\cdot}35 = \left(\frac{327}{RT}\right)$:

$$\frac{C_{\text{ortho}}}{R} = x^2 \frac{525\,e^{-5x} + 6468\,e^{-14x} + 6237\,e^{-19x} + 32805\,e^{-27x} + 50820\,e^{-32x} + 27885\,e^{-41x} + 110352\,e^{-44x} + 202293\,e^{-49x} + \cdots}{9 + 42\,e^{-5x} + 49\,e^{-10x} + 66\,e^{-14x} + 154\,e^{-19x} + 90\,e^{-27x} + 121\,e^{-28x} + 210\,e^{-32x} + 330\,e^{-41x} + \cdots}$$

$$\frac{C_{\text{para}}}{R} = x^2 \frac{45\,e^{-3x} + 900\,e^{-10x} + 2205\,e^{-12x} + 5733\,e^{-21x} + 21060\,e^{-24x} + 14157\,e^{-31x} + \cdots}{1 + 10\,e^{-3x} + 25\,e^{-6x} + 90\,e^{-13x} + 81\,e^{-20x} + 26\,e^{-21x} + 130\,e^{-24x} + 234\,e^{-31x} + \cdots}$$

Die Rechnung ergibt

$$\frac{C_{\text{ortho}}}{R} = 0{\cdot}992637$$

und

$$\frac{C_{\text{para}}}{R} = 1{\cdot}064835$$

und für den Normal-H_2 = 3 antisym. + $^1/_4$ symmetr.

$$\frac{C}{R} = 1{\cdot}010687,$$

d. h. bei 200° C besteht noch ein Unterschied von etwa $5^1/_2$ % in der spezifischen Wärme des Rotationsfreiheitsgrades von Normal- und Para-H_2; da der Rotationsfreiheitsgrad weniger zur Wärmeleitfähigkeit beiträgt als die Translation, und ausserdem am Messdraht bei niedrigen Drucken weniger gut zu akkomodieren scheint, und schliesslich die Drahttemperatur etwa 250° C betrug, bei welcher Temperatur die Differenz der spezifischen Wärmen kleiner ist, steht dies in Übereinstimmung mit einer Überhitzungsdifferenz von etwa 2 ‰ bei Messungen in diesem Temperaturgebiet.

Bei Abrechnung dieses Nebeneffektes von 2 ‰ registrierte das Messgefäss bei beiden Wasserstoffmodifikationen jedesmal denselben Druck, gleichgültig, ob die Austrittskapillare mit Eis, flüssiger Luft oder flüssigem H_2 gekühlt war. Die Messgenauigkeit von p betrug $^1/_2$ ‰.

Da demnach sogar bei 20·4° abs. der Unterschied der inneren Reibungen bei unserem Versuchsdruck von ~1·5 mm weniger als 1 ‰ beträgt[1]), war es berechtigt, bei den vorliegenden Diffusionsmessungen die gaskinetischen Eigenschaften der beiden H_2-Modifikationen als gleich anzusetzen.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 454, aus der hervorgeht, dass $\varDelta p = \frac{1}{2} \varDelta \eta$ ist, wobei $\varDelta p$ und $\varDelta \eta$ kleine Änderungen von Druck und innerer Reibung bedeuten.

Die Umwandlung von *o*- in *p*-Wasserstoff in festem Zustand.

Von

E. Cremer und **M. Polanyi.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 33.)

Im Anschluss an unsere früher gemachte Feststellung, dass fester Orthowasserstoff sich in Parawasserstoff umwandelt, und dass hieraus die rein physikalische Natur der Tieftemperaturumwandlung abgeleitet werden kann, bringen wir hier die Einzelheiten der Versuche. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist im festen Zustande etwas grösser als im flüssigen; sie ist in beiden Phasen (zwischen 4° und 12° abs., und zwischen 14° und 20° abs.) temperaturunabhängig. Wie man aus dem Verlauf der Reaktion nach der zweiten Ordnung erkennen kann, geht die Umwandlung durch Zusammenwirken zweier Orthomoleküle vor sich. Die Geschwindigkeitskonstanten fallen im festen Zustande gegen Ende der Umwandlung ab, weil schliesslich Orthomoleküle übrigbleiben, die ganz von Parawasserstoffmolekülen umgeben sind und sich daher nicht umwandeln können.

Die von Bonhoeffer und Harteck[1]) entdeckte Umwandlung von *o*- in *p*-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen ist vom Standpunkt der Reaktionskinetik sehr merkwürdig: Wenn es sich hier um eine chemische Reaktion handelt, so könnte diese nur eine sehr kleine Aktivierungswärme haben und müsste daher bei höheren Temperaturen unmessbar schnell verlaufen.

Da dies nicht der Fall ist, kommt man zu folgenden Alternativen:

1. Es könnte sein, dass die Umwandlung bei der tiefen Temperatur stets eine Wandreaktion ist. Der Mechanismus der Wandreaktionen ist zur Zeit noch so wenig bekannt, dass bei dieser Auffassung das abnorme Verhalten der Reaktion nicht im Widerspruch zu einer bestimmten Vorstellung steht. Insbesondere könnte man sich die Möglichkeit, dass eine Wandreaktion auch bei so tiefen Temperaturen vor sich geht, auf Grund des Born- und Franckschen Mechanismus vorstellen.

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Ber. Berl. Akad. **1929**, 103. Naturw. 17, 182, **321**. **1929**. Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929. Ein Teil der Ergebnisse wurde unabhängig auch von A. Eucken und K. Hiller gefunden: Naturw. **17**, 182. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **4**, 142. 1929. Vgl. auch W. F. Giauque und H. L. Johnston, J. chem. Soc. London **50**, 3221. 1928.

2. Die BORN-FRANCKsche Theorie würde ausserdem auch erlauben, dass die Reaktion im kondensierten Zustand als homogene chemische Reaktion abläuft.

3. Schliesslich wäre es möglich, dass die Moleküle untereinander keine Atome austauschen, sondern nur in sich ein Umklappen des Spins erfahren.

Wir sind nun, wie wir bereits vor längerer Zeit mitteilten[1]), auf Grund unserer nachfolgend dargestellten Versuche über die Umwandlung im festen Zustand zu der letzteren Auffassung gelangt, nämlich dass es sich hierbei nicht um eine chemische Reaktion, sondern um eine rein physikalische Umwandlung handelt.

Indem wir feststellten, dass die Ortho—Parawasserstoffumwandlung in festem Wasserstoff ebenso vor sich geht wie im flüssigen, haben wir zunächst bewiesen, dass die Tieftemperaturumwandlung homogen verlaufen kann. Da ausserdem, wie wir noch ausführen werden, die Geschwindigkeit dieser Umwandlung zu gross ist, als dass sie durch den Tunneleffekt erklärt werden könnte, kann man sich den Vorgang nicht als chemischen Prozess vorstellen. Die eingehendere Verfolgung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit hat dann zu einer weiteren Präzisierung des Mechanismus geführt. Insbesondere kann man zeigen, dass die Umwandlung nur dann eintritt, wenn zwei Orthomoleküle sich berühren, dass es sich also um eine Wechselwirkung der Kernspins benachbarter Moleküle handelt. Wie bei FARKAS und SACHSSE[2]), könnte wohl auch hier eine magnetische Einwirkung massgebend sein.

Die Versuche.

Die in Fig. 1 skizzierte Apparatur besteht im wesentlichen aus einem etwa 2·7 Liter fassenden DEWAR-Gefäss, in dem der Wasserstoff in kondensiertem Zustand längere Zeit (bis zu 18 Tagen) ununterbrochen aufbewahrt werden konnte. Für den flüssigen Wasserstoff genügte dazu der Kälteschutz durch das etwa alle 8 bis 10 Stunden nachzufüllende flüssige Stickstoffbad. Um den Wasserstoff im festen Zustand zu halten, musste ausserdem der verdampfende Wasserstoff fortgesetzt so schnell abgepumpt werden, dass der Druck nicht über 53 mm steigen konnte. Auf eine genauere Konstanz des Druckes wurde

---

[1]) E. CREMER und M. POLANYI, Trans. Farad. Soc. **28**, 435. 1932. E. CREMER, Vortrag auf der Tagung der Deutschen chemischen Gesellschaft und Deutschen Bunsengesellschaft in Mainz, September 1932. Vgl. Ch. Ztg. **56**, 824. 1932.
[2]) L. FARKAS und H. SACHSSE, Ber. Berl. Akad. **1933** (im Druck).

im übrigen nicht geachtet. Er schwankte etwa zwischen 6 und 40 mm, was einer Temperatur von 11·2° bis 13·5° entspricht[1]). Da später durch einen Versuch bei etwa 4° abs. festgestellt wurde, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, ist es verständlich, dass diese Schwankungen sich in den Versuchsresultaten nicht bemerkbar machten.

Der Verlauf der Umwandlung wurde in Abständen von mehreren Stunden durch Prüfung des verdampfenden Wasserstoffs nach der von Bonhoeffer und Harteck benutzten Methode (Wärmeleitfähigkeitsmessung nach Schleiermacher) verfolgt. Das Leitfähigkeitsgefäss befand sich in einem Bad von flüssigem Stickstoff. Bei jeder Messung wurden die Leitfähigkeitswerte für gewöhnlichen Wasserstoff und für Parawasserstoff neu aufgenommen und als Bezugswerte benutzt.

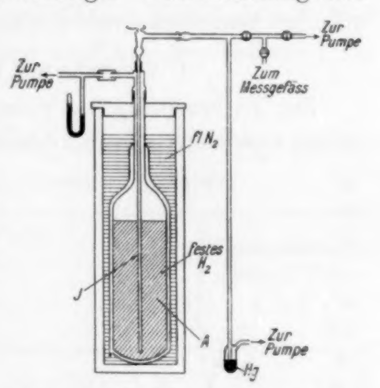


Fig. 1. Skizze der Apparatur.

Die Konzentrationen wurden aus den Leitfähigkeiten nach der Mischungsregel bestimmt. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Formel $L \sim \frac{1}{W(W - W_0)}$ berechnet (W: Widerstand des geheizten Drahtes, W_0: Widerstand des Drahtes bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs). Bei den über flüssigen Wasserstoff gemessenen Konzentrationen wurde der durch die verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen bedingte Konzentrationsunterschied in gasförmiger und flüssiger Phase berücksichtigt. Die Flüssigkeit ist um etwa 1% reicher an Orthowasserstoff als der Gasraum.

In einigen Versuchen (Kurve I und III in Fig. 3) wurde zum besonderen Schutz vor Verunreinigungen der Wasserstoff in dem in der Figur gezeichneten unten geschlossenen Glasrohr J aufbewahrt. Dieser Wasserstoff wurde beim Einfüllen über flüssigen Wasserstoff geleitet. Die Fett- und Quecksilberdämpfe, die eventuell nach der Reinigung noch hinzukommen konnten, mussten im oberen Teil dieses Glasrohres (J in Fig. 1) ausfrieren, bevor sie mit dem festen Wasserstoff in Berührung kamen. Wie aus der Figur ersichtlich, bleibt der so

[1]) Vgl. F. Simon, Z. Physik **15**, 307. 1923, S. 311, Tabelle.

kondensierte Wasserstoff auch während des Versuchs vollkommen abgedichtet und vor jeder Verunreinigung bewahrt.

Bei den Versuchen Nr. 2 und 4 ist der im Aussenraum befindliche Wasserstoff untersucht worden. Die Probeentnahme geschah durch das Rohr J, das bei diesem Versuch am unteren Ende offen war. Ein Einfluss von Verunreinigungen, die bei dieser Anordnung vielleicht in den festen Wasserstoff gelangen konnten, wurde im hauptsächlichen Verlauf der Umwandlung nicht bemerkt. Es scheint jedoch, dass der allerletzte Rest, wenn er stark von fester Luft durchsetzt ist, eine Beschleunigung der Umwandlung erfährt, worüber bei späterer Gelegenheit berichtet werden soll.

Versuche mit flüssigem Wasserstoff.

Zur Vorbereitung der Versuche mit festem Wasserstoff wurde zunächst eine Messreihe mit flüssigem Wasserstoff angestellt, deren Ergebnis in Fig. 2, Kurve a, und Tabelle 1, letzte Spalte, dargestellt ist[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich gut nach der Gleichung darstellen:

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x^2, \tag{1}$$

wobei x den Orthowasserstoffanteil in Prozenten bedeutet. Die aus der ausgeglichenen Kurve in entsprechenden Abständen berechneten Werte für k sind in der Tabelle 1 (letzte Spalte) verzeichnet. Die Reaktion geht also nach der zweiten Ordnung vor sich.

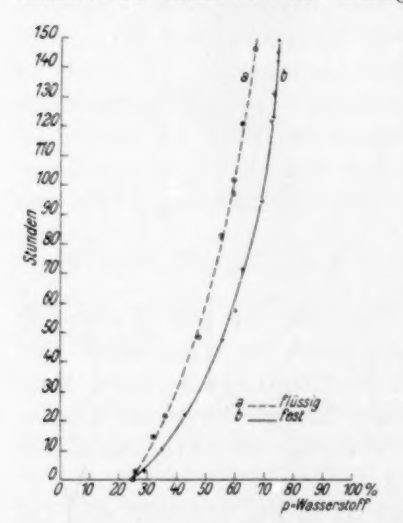


Fig. 2. Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeiten von Orthowasserstoff in flüssiger und in fester Phase.

Eine systematische Verfälschung der Ergebnisse könnte dadurch entstehen, dass sich der Orthowasserstoff wegen seines geringeren Dampfdruckes im Verlauf des Versuchs anreichert. Um diesen Faktor in Rechnung setzen zu können, haben wir in einem Versuch die Verdampfung künstlich auf das 20fache beschleunigt. Bei der Ausrechnung dieses Versuchs nach der Gleichung zweiter Ordnung erhält man

---

[1]) Die gemessenen Geschwindigkeitswerte sind in guter Übereinstimmung mit der von BONHOEFFER und HARTECK gefundenen Umwandlungsgeschwindigkeit.

Konstanten, die infolge der Verdampfung im Sinne eines dauernden Abfalls verfälscht sind. In dem Bereich der Verdampfung jedoch, der bei unserem Versuch (Fig. 2, Nr. 1) in Frage kommt (nämlich Einengung auf etwa die Hälfte der Ausgangsmenge) ist dieser Effekt noch so klein, dass er keinen merklichen Einfluss auf die Konstanten ausübt. Für den mit schneller Verdampfung ausgeführten Versuch lässt sich unter Berücksichtigung der von BONHOEFFER und HARTECK angegebenen Dampfdrucke von Ortho- und Parawasserstoff die durch die Verdampfung bedingte Anreicherung berechnen und in Abzug bringen. Dadurch wurde der Gang in der Konstante zum Verschwinden gebracht, und es ergab sich in guter Übereinstimmung mit Tabelle 1 der Mittelwert 12 (die Einheiten sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen).

Tabelle 1. Berechnung der Geschwindigkeitskonstante $k = \frac{\Delta x}{\Delta t}\frac{1}{x^2}\cdot 10^5$; x = Prozente Orthowasserstoff.

t Zeit in Stdn.	Umwandlung in fester Phase:								Umwandlung in flüssiger Phase	
	I		II		III		IV			
	x	k	x	k	x	k	x	k	x	k
5	70·0	18	71·7	(14)	72·1	(12)	69·5	20	72·3	10
15	62·8	17	64·5	17	64·0	20	61·6	18	67·0	11
25	56·5	19	58·0	19	57·3	18	55·2	18	62·5	12
40	48·6	20	49·3	20	50·0	18	47·8	20	56·5	12
60	41·0	18	41·3	20	42·0	20	40·0	20	50·0	12
80	35·4	20	35·4	20	36·3	18	34·2	21	44·4	12
100	31·2	18	31·4	17	31·0	16	30·0	20	40·0	13
115	29·1	19	29·2	20	30·5	13	27·7	19	37·5	12
125	27·9	17	27·8	16	—	—	26·5	14	35·8	12
135	26·6	16	26·8	14	—	—	25·6	12	34·3	11
145	25·5	17	25·6	11	—	—	24·7	11	32·8	13

Versuche mit festem Wasserstoff[1]).

Nach einigen orientierenden Vorversuchen, aus denen ersichtlich war, dass die Umwandlung auch in festem Zustand vor sich geht, wurden vier ausführliche, über längere Zeit ausgedehnte Untersuchungen angestellt. Auf die Wiedergabe der Vorversuche kann verzichtet werden, da sie in keiner Weise von den späteren ausführlichen Ver-

[1]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK (Z. physikal. Ch. (B) 4, 113. 1929) haben bekanntlich gezeigt, dass eine Verfestigung des Wasserstoffes auf kurze Zeit das Verhältnis $o:p$ nicht ändert. Aus ihren Versuchen geht hervor, dass der Orthowasserstoff seine Rotation auch im Gitter zunächst beibehält.

suchen abweichen. Die Ergebnisse der in der Reihenfolge ihrer Ausführung numerierten Versuche sind in Fig. 3 dargestellt. Die Versuche Nr. 1 und 4 sind im Innenraum ausgeführt, Nr. 2 und 3 im Aussenraum.

Da der Wasserstoff zunächst immer flüssig kondensiert und erst durch Abpumpen verfestigt wurde, bezieht sich das erste Stück der Kurve immer auf eine Umwandlung im flüssigen Zustand. Der Zeitpunkt, von dem ab der Wasserstoff fest war, ist durch einen Pfeil angegeben. Erst von diesem Zeitpunkt an sind stationäre Verhält-

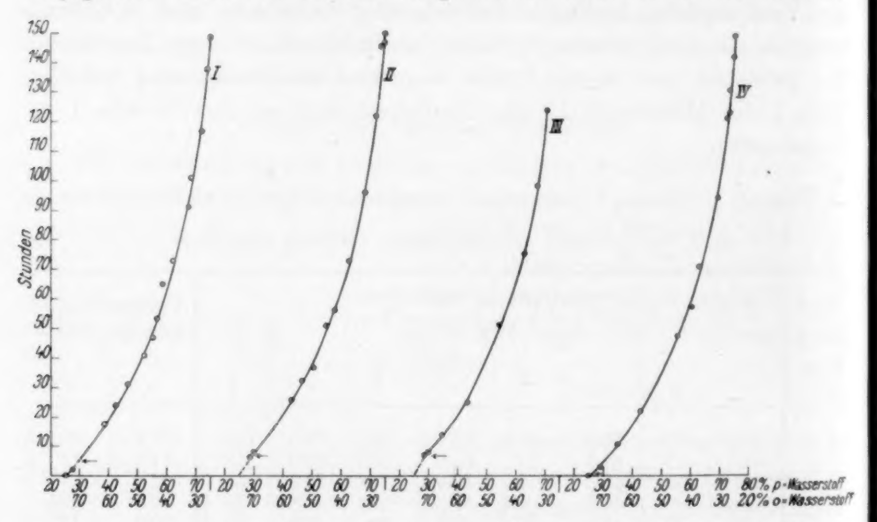


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Orthowasserstoffumwandlung in fester Phase.

nisse erreicht und damit vergleichbare Versuchsbedingungen geschaffen. Bei den Versuchen 2—4 wurde besonders darauf geachtet, dass der Wasserstoff von diesem Punkte ab stets unter der Tripelpunktstemperatur blieb, während bei Versuch 1 einige Male im Laufe der Messungen die Schmelztemperatur überschritten wurde, der Wasserstoff also zuweilen für kurze Zeit flüssig war. Bei Versuch Nr. 4 wurde die Anfangsphase soweit wie möglich eingeschränkt, indem der Wasserstoff erst in den Innenraum kondensiert wurde, nachdem im Aussenraum bereits Triplepunkttemperatur herrschte.

Die Nebeneinanderstellung der beiden Kurven in Fig. 2 zeigt, dass die Geschwindigkeit im festen Zustand etwa um die Hälfte grösser ist als im flüssigen. Im Laufe der Reaktion merkt man jedoch eine Abnahme der Geschwindigkeit, die so weit geht, dass schliesslich die

Umwandlungsgeschwindigkeit im flüssigen Zustand die im festen übertrifft.

Dieser Sachverhalt wird ausführlich dargestellt in der Tabelle 1, in der die nach Gleichung (1) berechneten Konstanten verzeichnet sind. Über einen ausgedehnten Anfangsbereich lassen sich die vier Versuche übereinstimmend mit einer Konstante $19 \cdot 10^{-5}$ (Stunden $\times$ Prozente *o*-Wasserstoff)$^{-1}$ berechnen. Von etwa 65 % Umwandlung ab erkennt man einen Abfall der Konstanten, die schliesslich unter dem Wert der Konstante des flüssigen Zustands herabsinkt.

Der Verlauf der Reaktion nach der zweiten Ordnung im kondensierten Wasserstoff zeigt, dass für die Umwandlung die Zusammenkunft von 2 Orthomolekülen notwendig ist. Diese Tatsache soll die Grundlage bilden für die Deutung des Reaktionsmechanismus.

Die Abweichung von der zweiten Ordnung, die sich bei fortgeschrittener Umwandlung im festen Zustand zeigt, kann man verstehen, wenn man annimmt, dass hier die Diffusionsgeschwindigkeit nicht ausreicht, um fortgesetzt die statistische Verteilung der Orthomoleküle aufrecht zu erhalten. Man hätte sich also zu denken, dass die Reaktion hier an Molekülpaaren einsetzt, die sich von vornherein in benachbarter Lage befinden. Indem diese abreagieren, bleiben schliesslich isolierte Orthomoleküle übrig, die sich nicht mehr umwandeln können. Es wäre damit auch erklärt, dass in Versuch 1, in dem der Wasserstoff nicht ununterbrochen fest war, der Abfall der Konstanten viel geringer ist als in den anderen Versuchen. Die hier entwickelte Auffassung, die in einer demnächst erscheinenden Mitteilung von E. Cremer noch näher ausgeführt werden soll, setzt allerdings einen sehr niedrigen Wert der Diffusionskonstante voraus (kleiner als 10^{-21} cm^2/sec). Da direkte Messungen der Diffusionskonstante im Molekülgitter fehlen, können wir anderweitige Erfahrungen zum Vergleich nicht heranziehen.

Eine Erklärung für den gefundenen Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten im festen und flüssigen Zustand können wir vorläufig nicht geben. Man kann mit Rücksicht darauf, dass ein sogleich anzuführender Versuch bei 4° abs. mit den Messungen bei etwa 12° übereinstimmt, und daraus, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des flüssigen Wasserstoffs am Tripelpunkt ebenso gross ist wie am Siedepunkt (Tabelle 2), weder die höhere Dichte, noch die Abnahme der Wärmebewegung für die erhöhte Geschwindigkeit im festen Zustand verantwortlich machen. Es sind nämlich in den untersuchten

Temperaturbereichen von 4° bis 14° bzw. 14° bis 20° die Wärmeausdehnungen von derselben Grössenordnung wie der Dichtesprung am Schmelzpunkt[1]).

Tabelle 2. Mittelwerte der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

	feste Phase			flüssige Phase	
T_{abs} . . .	4°	11 bis 13°	13 bis 14°	14 bis 15°	20°
k	19	19	19	12	12

Die Messung beim Siedepunkt des Heliums (4° abs.) wurde gemeinsam mit dem Leiter des Kältelaboratoriums, Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner, ausgeführt.

Eine Probe festen Wasserstoffs, die 5 Stunden lang in einem Bad von flüssigem Helium aufbewahrt wurde, zeigte 4·8% Umwandlung, woraus sich ein Betrag der Konstante K zu 19 ergibt, in völliger Übereinstimmung mit den bei höherer Temperatur gewonnenen Werten.

In der Tabelle 2 sind für sämtliche Versuche die Mittelwerte der nach Formel (1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt, wobei für die Mittelung der letzte Teil der Versuche weggelassen wurde, bei dem die Konstanten bereits einen fallenden Gang zeigen.

Die Hauptzüge der Ortho—Parawasserstoffumwandlung im kondensierten Zustand sind demnach die folgenden:

1. Die Reaktion verläuft nach der zweiten Ordnung.
2. Sie ist unabhängig von der Temperatur.
3. Sie ist abhängig vom Aggregatzustand; im festen Zustand läuft sie schneller als im flüssigen.

Anzuführen ist noch, dass bei den tiefen Temperaturen eine Gasreaktion nicht beobachtet werden konnte, wohl aber im adsorbierten Zustand[2]).

Aus der zweiten Ordnung ist zu schliessen, dass die Umwandlung durch eine Wechselwirkung von 2 Orthomolekülen verursacht wird.

[1]) W. H. Keesom, I. de Smedt und H. H. Mooy (Comm. Leiden **209** d) geben für den Temperaturabfall von 14° auf 2° abs. eine Dichteänderung des festen Wasserstoffes von 8% an. Nach Dewar (Pr. Roy. Soc. **73**, 251. 1904) beträgt die Dichteänderung des flüssigen Wasserstoffes von 14° auf 20° abs. 7%. Der Dichtesprung am Schmelzpunkt beträgt nach F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Edwards 11% (Z. physikal. Ch. (B) **6**, 331. 1930). [2]) Vgl. P. Harteck und K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929. A. Farkas und K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 638. 1931.

Dieses Zusammenwirken erscheint sinnvoll, weil die Kombination von 2 Molekülen ein System schaffen kann, in dem ein Übergang von 2 Orthomolekülen in 1 Ortho- und 1 Paramolekül oder auch in 2 Paramoleküle denkbar ist, ohne dass sich der Gesamtspin ändert. Auf die einzelnen aus der Kombination von 2 Orthomolekülen sich ergebenden Möglichkeiten wird in der nächsten Mitteilung näher eingegangen. Hier sei nur erwähnt, dass 2 Orthomoleküle entweder den Gesamtspin 2 oder 1 oder 0 haben, und dass die beiden letzteren Kombinationen zur Umwandlung führen können.

Es fragt sich jetzt, in welcher Weise die mögliche Umwandlung der Orthomolekülpaare mit dem Gesamtspin 1 bzw. 0 tatsächlich abläuft.

Für den Austausch von Atomen zweier abgesättigter Moleküle muss eine Energieschwelle überwunden werden. Für den hier vorliegenden Fall ist die Höhe dieser Schwelle aus der LONDONschen Theorie der Valenz von H. EYRING[1]) zu rund 100 kcal geschätzt worden. Da unsere Beobachtung der Temperaturabhängigkeit die Existenz einer Aktivierungswärme völlig ausschliesst, könnte die Überwindung dieses Energiewalles nur quantenmechanisch (als „Tunnel"-Effekt) erfolgen.

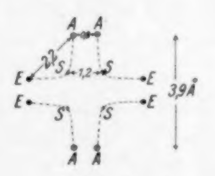


Fig. 4.
Lage von zwei Wasserstoffmolekülen am Anfang (A) und am Ende (E) einer Atomaustauschreaktion.

Zur Berechnung der Chancen für einen derartigen Vorgang steht uns die Rechnung von BORN und WEISSKOPF[2]) zur Verfügung, für deren Anwendung jedoch eine Annahme über die Höhe des Energieberges nicht ausreicht, sondern auch die Länge des Reaktionsweges in Betracht zu ziehen ist. Aus unserer Skizze Fig. 4 ist zu ersehen, wie die Bewegung beim Atomaustausch nach EYRING etwa zu denken wäre. (Die komplanare Lage des Anfangs- und Endzustands haben wir willkürlich angenommen, was jedoch unwesentlich ist.) Wir möchten auf diese spezielle Vorstellung keinen zu grossen Wert legen und sie hier nur als Beispiel anführen in der Überzeugung, dass jede andere Abschätzung ein ähnliches Ergebnis liefern würde.

Denkt man sich den Atomaustausch in Fig. 4 durch eine gleichzeitige Bewegung aller 4 Atome durchgeführt, so muss jedes einzelne eine Strecke von mehr als 2·2 Å durchlaufen.

---

[1]) H. EYRING, J. Am. chem. Soc. **53**, 2537. 1931. [2]) M. BORN und V. WEISSKOPF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 206. 1931.

Bestünde das Problem darin, ein Wasserstoffatom aus einem Molekülverband H_2 herauszureissen und es über eine Strecke a in eine neue Ruhelage zu bringen, in der es mit einem anderen Wasserstoffatom zu einem Molekül H_2 zusammentritt, so müsste man in der von BORN und WEISSKOPF angegebenen Formel[1]) die effektive Masse $\mu = {}^1/_2$ setzen. Die Frequenz ν ist zu $1{\cdot}2 \cdot 10^{14}$ anzunehmen. Ausserdem hat man zu berücksichtigen, dass bei der hier in Frage kommenden Temperatur sich der Wasserstoff im Grundzustand der Schwingungen befindet, was wir so in Rechnung setzen wollen, dass wir $l = 1$ annehmen. Die Einsetzung dieser Werte in die BORN-WEISSKOPFsche Formel würde ergeben, dass die Strecke a kleiner als 1·2 Å sein müsste, um mit erheblicher Wahrscheinlichkeit durch einen „Tunnel"-Effekt überwunden zu werden.

In unserem Falle liegt die Sache noch ungünstiger, da sich 4 Atome gleichzeitig zu bewegen haben (bzw. der Bildpunkt des Systems im vierdimensionalen Raum verschoben wird). Dadurch steigt der Wert von P in der Formel von BORN und WEISSKOPF auf das 4fache und der Wert von a fällt für gleiche Übergangswahrscheinlichkeit auf die Hälfte.

Wir können uns also den Austausch der Atome von 2 Orthomolekülen auf Grund des „Tunnel"-Effekts nicht vorstellen und kommen so zu dem Ergebnis, dass bei der hier untersuchten Umwandlung kein Atomaustausch stattfinden kann, sondern dass die Zustandsänderung lediglich durch die Kräfte ausgelöst wird, die bei einer nahen Berührung der Moleküle wirksam sind.

Die Arbeit wurde im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt. Dem Leiter des Kältelaboratoriums, Herrn Oberregierungsrat Dr. MEISSNER, möchten wir zum Schluss nochmals unseren herzlichen Dank aussprechen für die grosszügige Gastfreundschaft, die er uns gewährt hat, und für seine Unterstützung als stets bereitwilliger Berater. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Beschaffung der Mittel zur Herstellung des flüssigen Wasserstoffs.

---

[1]) M. BORN und V. WEISSKOPF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 478. 1931.

Nachtrag zur Abhandlung: „Sind wirklich Wasserspuren nötig für das Eintreten mancher chemischer Reaktionen?"[1])

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 29. 4. 33.)

Die in der Abhandlung zitierte Untersuchung von COEHN und SPITTA über die photochemische Zersetzung von Kohlendioxyd hat Tatsachen aufgezeigt, die für die dort vorgetragene Auffassung des „Trocknungseffekts" gute Belege darstellen.

In der Abhandlung (S. 457) war gesagt worden, dass der von COEHN und SPITTA[2]) beobachtete eigenartige Einfluss der „Trocknung" auf die photochemische Zersetzung von Kohlendioxyd ohne näheres Studium noch nicht gedeutet werden könne. Tatsächlich aber ist das möglich, und die Ergebnisse dieser Arbeit stellen fast ein experimentum crucis für die von mir vorgetragene Auffassung der Wirkung der „Wasserspuren" dar.

Die Beobachtungen sind folgende: Kohlendioxyd zeigt drei verschiedene Gebiete für den Zerfallsgrad, der sich bei Belichtung mit unfiltriertem Ultraviolettlicht bei etwa 250° im stationären Zustand (im „photochemischen Gleichgewicht") einstellt. Ist es hergestellt durch photochemische Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, die durch Ausfrieren in flüssiger Luft getrocknet sind, so zersetzt es sich ganz wenig; ist es in gewöhnlicher Weise gewonnen und durch Strömen über Phosphorpentoxyd getrocknet, so zerfällt es bis 20%, bei vermindertem Druck noch weiter, ist es über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, so zerfällt es wieder nur wenig wie im ersten Falle. Im Sinne der bisherigen Auffassung sind diese Erscheinungen Folgen verschiedenen Trocknungsgrades, wobei natürlich völlig unverständlich bleibt, warum sich der Einfluss des Wasserdampfes nicht monoton mit seiner Konzentration ändert. Im Sinne der von mir vorgeschlagenen Deutung ist die stärkere Zersetzung im mittleren Falle darauf zurückzuführen, dass die Gegenreaktion $2CO+O_2=CO_2$ eine Kettenreaktion ist, und durch Verunreinigungen gehemmt wird. Tatsächlich ist nur hier Phosphorpentoxyd angewandt worden, von dem wir wissen, dass es z. B. die Knallgasvereinigung in der Wärme hemmt

---

[1]) Z. physikal. Ch. (B) **20**, 451. 1933. [2]) COEHN und SPITTA, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 401. 1930.

— sei es, dass die ihm entstammenden Dämpfe die Ketten abbrechen, sei es, dass sie, an der Gefässwand adsorbiert, diese unfähig machen, die kettenbeginnenden Atome oder Radikale zu bilden, so wie ja auch eine Wandbelegung mit Phosphorsäure absichtlich verwendet wird, um die Rekombination der Wasserstoffatome zu unterdrücken[1]).

Die merkwürdige Dreiteilung des „Trocknungsgebietes" wird also ohne jede Zusatzannahme verständlich. Auch weitere Einzelbeobachtungen werden es. Wenn das pentoxydtrockene Kohlenoxyd fraktioniert wird, geht der Zerfall im stationären Zustand auf 5% zurück: die Fraktionierung beseitigt die Verunreinigung teilweise. Das gleiche wird erreicht, wenn das nur durch Strömen über Pentoxyd getrocknete Gas lange über einem Pentoxyd steht, das sorgfältigst im Sauerstoffstrom in das Trocknungsgefäss sublimiert worden ist. Hier brauchen wir die mehr als plausible Zusatzannahme, dass in diesem Pentoxyd, dessen feinverteilte Partikal mit adsorbiertem Sauerstoff beladen sind, die flüchtige Verunreinigung weitgehend zu schwer flüchtigem P_2O_5 aufoxydiert ist.

Umgekehrt wird das fraktionierte nur bis 5% zerfallende Kohlendioxyd wieder zersetzlicher, wenn ihm eine kleine Menge schwefelsäuretrockenen Gases zugemischt wird. Hier müssen wir also annehmen, dass dies letztere eine Verunreinigung neu einbringt. Nach der Darstellung der Versuchsanordnung kann das Quecksilberdampf gewesen sein, der hier beigemengt gewesen sein kann, für gewöhnlich nicht — aber das ist nur eine Vermutung.

Natürlich wäre es gut, diese Vorstellungen durch Beobachtung der photochemischen Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu belegen, und ich hoffe, das bald tun zu können. Aber im Verein mit den sonst in meiner Abhandlung vorgetragenen Dingen sind sie doch schon so plausibel, dass man mit Sicherheit auf den erwarteten Ausfall dieser Prüfung rechnen kann.

---

[1]) v. Wartenberg und G. Schultze, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 291. 1930.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Vorläufige Mitteilung.)

Notiz über die Feststellung des *NaCl*-Gitters bei *CsCl*.

Von

Gustav Wagner und Ludwig Lippert.

(Eingegangen am 19. 4. 33.)

Eine Reihe älterer Beobachtungen an Erhitzungs- und Abkühlungskurven des *CsCl* zeigten die Existenz zweier regulärer Modifikationen dieses Salzes; die Lage des Umwandlungspunktes wird verschieden bei etwa 450° oder 479° angegeben[1]). Aus Abweichungen der Molvolumina der Halogensalze des *Cs* von denen der übrigen Alkalihalogenide schlossen K. FAJANS und H. G. GRIMM[2]), dass die unterhalb des Umwandlungspunktes stabilen Modifikationen der *Cs*-Salze nicht das flächenzentrierte *NaCl*-Gitter der anderen Alkalisalze besitzen würden. Durch die Auffindung des raumzentrierten *CsCl*-Gittertypus[3]) als die bei Zimmertemperatur beständige Anordnung der Atome in den Kristallen von *CsCl*, *–Br*, *–J* wurde diese Auffassung bestätigt. In Analogie zu den Ammoniumhalogeniden[4]) nimmt man auch für die drei *Cs*-Salze eine Umwandlung in das *NaCl*-Gitter bei höherer Temperatur an; beobachtet wurde dieses Gitter jedoch noch nicht. Wir haben nun für das *CsCl* in einer Heizkamera bei 450 ± 5° das Umklappen des raumzentrierten in das flächenzentrierte Gitter röntgenographisch festgestellt. Die Gitterkonstante des *NaCl*-Typus dicht oberhalb des Umwandlungspunktes bei 456 ± 5° fanden wir zu 7·10 Å[5]). Die Änderungen der Gitterkonstanten beider Modifikationen mit der Temperatur sowie experimentelle Einzelheiten werden später ausführlicher mitgeteilt.

---

1) F. RAMBACH, Z. anorg. Ch. **65**, 403. 1910. C. SANDONINI und G. SCARPA, Atti Linc. (5) **21**, 77. 1912. E. KORRENG, Z. anorg. Ch. **91**, 194. 1915. H. KEITEL, N. Jb. Min. (A) **52**, 378. 1925. 2) K. FAJANS und H. G. GRIMM, Z. Physik **2**, 304. 1920. 3) W. P. DAVEY und F. G. WICK, Physic. Rev. **17**, 403. 1921. 4) G. BARTLETT und L. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **43**, 84. 1921. 5) Vgl. hierzu den von H. SPANGENBERG (Z. Krist. **57**, 495. 1922) geschätzten Wert von 6·914 Å.

Würzburg, Chem. Institut der Universität, Physikal.-chem. Abteilung. Röntgenlaboratorium.

Autorenregister von Band 21.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.